

Darstellung und Reaktionen von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-Carbenium- verbindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Albert Bender
aus Zeulenreuth/Bayreuth

1978

Darstellung und Reaktionen von
endo-2-Norborn-(5)-en-yl-Carbenium-
verbindungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Den Naturwissenschaften Fachbereich
der Friedrich-Schiller-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Albert Bender

aus Zeuthen/Brandenburg

Darstellung und Reaktionen von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-Carbenium- verbindungen

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**

zur Erlangung des Doktorgrades

**vorgelegt von
Albert Bender
aus Zeulenreuth/Bayreuth**



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1978

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Prof. Dr. K. Geibel

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann

Herrn Prof. Dr. K. Geibel danke ich herzlich für die
Anregung zu dieser Arbeit und für seine tatkräftige
Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Arbeiten.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

Zusammenfassung	Seite	1
Theoretischer Teil		2
1. Instabilität von α -Ketocarbeniumionen und Analoga		2
2. Struktur von α -Ketocarbeniumionen und Analoga		7
3. Aufgabenstellung - Carbeniumionreaktionen im endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbinylsystem		9
4. SCF-Berechnungen für das endo-2-Norborn-(5)-en- -yl-carbinylsystem		12
5. Darstellung der Ausgangsprodukte		16
5.1 Unterschiede von endo- und exo-Norbornen- derivaten in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren		16
5.2 Darstellung von endo-2-Hydroxymethyl-Norborn- -(5)-en-tosylat <u>30</u> und endo-2-Aminomethyl- -Norborn-(5)-en <u>33</u>		18
5.3 Darstellung von endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -hydroxyessigsäuremethylestertosylat <u>40</u> und -triflat <u>41</u> und endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -diazoessigsäuremethylester <u>43</u>		23
6. Solvolyse- und Diazoniumkationenzerfalls- reaktionen		31
6.1 Solvolyse von endo-2-Hydroxymethyl-Norborn- -(5)-en-tosylat und Desaminierung von endo- -2-Aminomethyl-Norborn-(5)-en		31
6.2 Diazoniumkationenzerfall von endo-2-Norborn- -(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester und		

Solvolyse von endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -hydroxyessigsäuremethylestertosylat und -triflat	36
7. Diskussion der Reaktivitätsunterschiede	68
7.1 von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessig- säuremethylestertosylat und -triflat	68
7.2 von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessig- säuremethylestertriflat und endo-2-Norborn- -(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester	70
7.3 zwischen dem endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -methyl- und dem endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -methoxycarbonyl-methyl-Carbeniumion	72
8. Darstellung und säurekatalysierte Wasserab- spaltung aus endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -dimethylcarbinol <u>76</u>	74
9. Diskussion des Reaktionsverlaufs des endo-2- -Norborn-(5)-en-yl-dimethylmethylokations	84
Experimenteller Teil	86
Literaturverzeichnis	102
Lebenslauf	

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Carbeniumionreaktivität des endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methylkations wird mit der des endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methoxycarbonyl-methylkations verglichen.

Nach MINDO/3- bzw. MINDO/99- Berechnungen, die für die isolierten Ionen in der Gasphase gelten, wirkt die Estergruppe stabilisierend als π -Elektronendonator.

In Lösung wirkt die Estergruppe als σ -Elektronenakzeptor (- I-Effekt) und führt zu einer Erhöhung der Elektrophilie des reaktiven Zentrums. Dies kann anhand der aus Abfangreaktionen resultierenden Produktverteilungen nachgewiesen werden: während für das primäre Ion nur Abfangprodukte isoliert werden können, die durch direkte Substitution und Alkylwanderung entstehen, werden für das sekundäre Ion zusätzlich β -Eliminierung (Olefinbildung, Fragmentierung) und 1,2-Hydridverschiebung beobachtet. Die Ionen werden sowohl durch Diazoniumkationenzerfall als auch durch Solvolyse erzeugt. Das sekundäre Ion kann nicht durch Solvolyse des entsprechenden Tosylats, wohl aber des Triflats erzeugt werden.

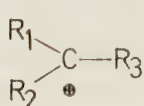
Endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylcarbinol kann von Protonen auf zweierlei Weise angegriffen werden:

Protonierung der Doppelbindung führt zu intramolekularer Addition (Cyclisierung) unter Ätherbildung. Das durch Protonierung der Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung entstandene tertiäre Ion reagiert weitgehend unter Fragmentierung.

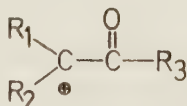
Theoretischer Teil

1. Instabilität von α -Ketocarbeniumionen und Analoga

Carbeniumionen des Typs A sind dann stabil, wenn die positive Ladung durch elektronendrückende Gruppen stabilisiert werden kann; unter speziellen Bedingungen sind sie durch ihre spektroskopischen Eigenschaften nachweisbar ¹⁾.



A



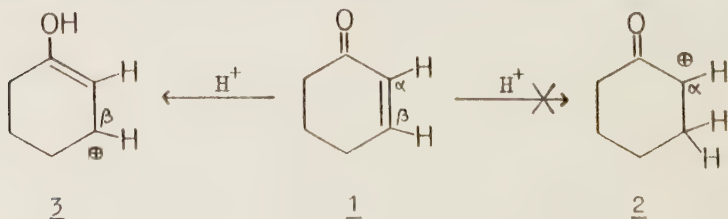
B

(R_1 , R_2 , R_3 : Alkyl-, Phenyl-, Vinyl-, Alkoxy-, Amido-Gruppen)

Dagegen ist die Existenz ihrer CO-Homologen B zweifelhaft: es wird angenommen, daß der die positive Ladung destabilisierende - I-Effekt der zum reaktiven Zentrum α -ständigen Carbonylgruppe zu kurzlebigen, instabilen Strukturen führt ²⁾.

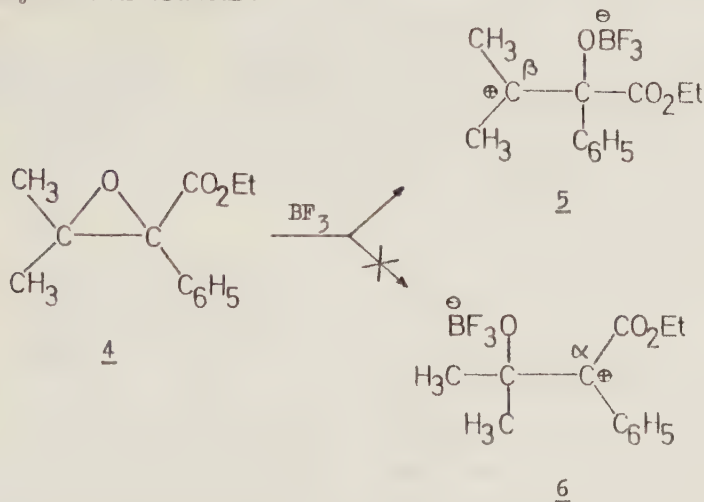
Als Beweis für diese Instabilität werden in der Literatur die Beispiele a) - e) angeführt:

a) α, β -ungesättigte Ketoverbindungen können nicht in der β -Stellung zum α -Ketocarbeniumion protoniert werden.



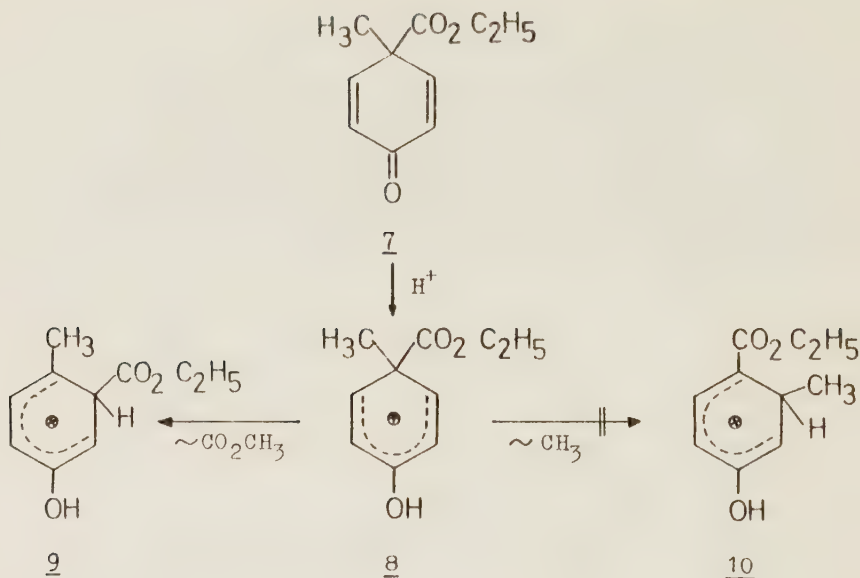
Die Protonierung erfolgt vielmehr so, daß das stabilere β -Ketocarbeniumion bzw. sein Enol entsteht ³⁾: so bildet sich aus 1 nicht 2, sondern das stabilere Ion 3.

b) α -Ketoepoxide werden durch Lewis-Säuren in Richtung des β - und nicht des α -Ketocarbeniumions gespalten ⁴⁾. Aus dem Glycidester 4 bildet sich 5 und nicht das α -Carboethoxyion 6, trotz der Möglichkeit zur Ausbildung einer Benzylkationstruktur:



c) Bei der Dienon-Phenol-Umlagerung von Carboalkoxychinolen wandert nicht der Alkylrest, sondern die elektronegative Estergruppe, in der Reaktionsfolge 7→8→9 nicht der Methylrest, sondern die Ethoxycarbonylgruppe ⁵⁾.

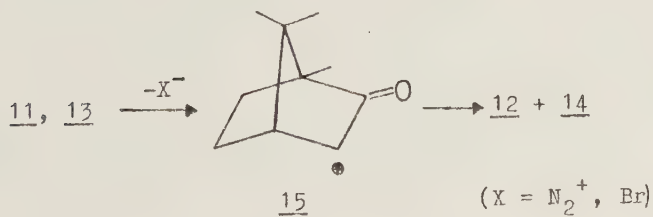
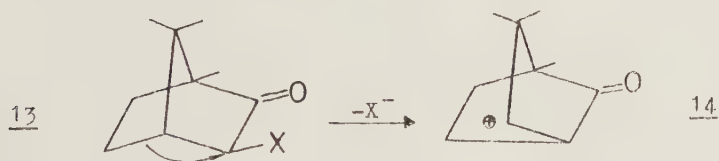
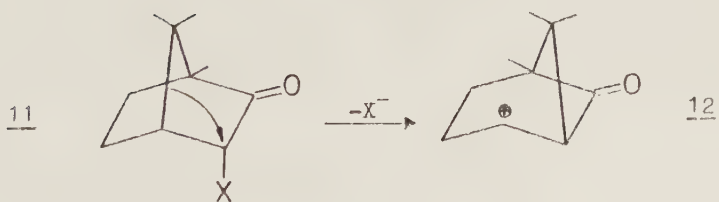
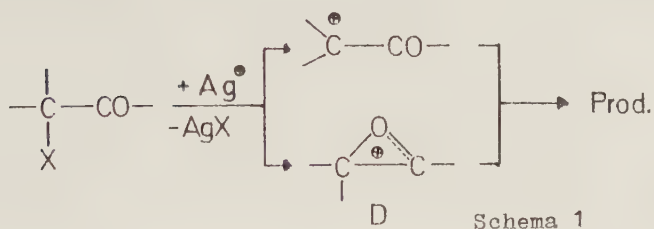
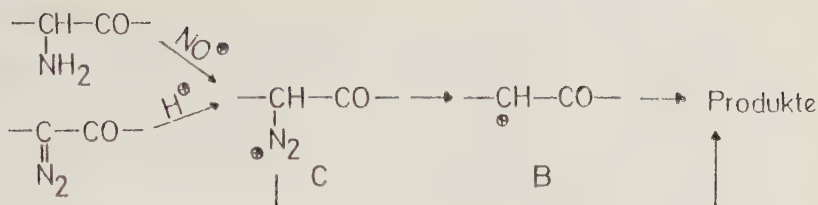
Der Verlauf dieser ungewöhnlichen Umlagerung wird damit begründet, daß bei der Wanderung des Alkylrestes im Übergangszustand ein instabiles Carbeniumion 10 mit einer Carboalkoxygruppe in α -Stellung zur positiven Ladung entstehen würde; dagegen bildet sich nach Wanderung der Estergruppe ein durch den Alkylrest stabilisiertes Ion 9, das dann unter Protonabspaltung in das entsprechende Phenolderivat übergeht:



In a) und b) verlaufen die Reaktionen ebenfalls in Richtung des stabileren Kations.

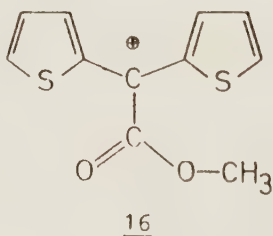
d) Es sind zwei allgemein anwendbare Methoden bekannt, die formal zu Ionen des Typs B führen, nämlich die Zerfallsreaktion von α -Ketodiazoniumkationen C und die Enthalogenierung von α -Halogencarbonylverbindungen mittels Ag^+ -Ionen ⁶⁾ (s. Schema 1). Die Diazoniumkationen können entweder durch Protonierung der entsprechenden Diazoverbindung oder durch Nitrosierung der Aminoverbindung erzeugt werden. B geht dann Folgereaktionen mit einem Nucleophil ein.

Folgereaktionen müssen jedoch nicht notwendigerweise auf der Stufe des (freien) Ions B auftreten. Stickstoff- und Halogeneliminierung können auch durch den gleichzeitigen Angriff eines Nukleophils in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktion erfolgen, wie folgendes Beispiel zeigt ⁷⁾: das vom Campher abgeleitete endo-Ion 11 führt zum umgelagerten



Produkt 12, das exo-Ion 13 dagegen zum Ion 14. Würde die Reaktion auf der Stufe des α -Ketoions 15 stattfinden, welches als gemeinsames direktes Folgeprodukt von 11 und 13 aufzufassen wäre, ist Reaktionskreuzung zu erwarten, die jedoch nicht eintritt: 15 wird also nicht gebildet. Für die Enthalogenisierungsreaktion (Schema 1) ist auch ein push-pull-Mechanismus nachgewiesen worden ⁸⁾: die Abspaltung von Halogenid durch das Ag^+ -Ion erfolgt synchron mit dem Angriff des Carbonylsauerstoffatoms von der Rückseite unter Ausbildung der cyclischen Struktur D (Nachbargruppeneffekt), die dann die Folgereaktionen eingeht. Diese Reaktionsweisen können damit begründet werden, daß die CO-Gruppe ein (freies) Carbeniumion destabilisieren würde und deshalb Mechanismen eingegangen werden, die dies verhindern ⁹⁾.

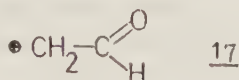
e) Ionen des Typs B sollten also nur dann stabil sein, wenn die destabilisierende Wirkung der Carbonylgruppe kompensiert wird. So ist als bisher einziger stabiler Vertreter von Carbeniumionen des Typs B das in flüssigem SO_2 beständige Ion 16 beschrieben ¹⁰⁾:



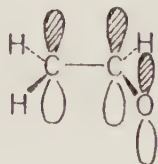
Hier wird die destabilisierende Wirkung der Carbomethoxygruppe durch Delokalisierung der positiven Ladung über die beiden aromatischen Thiophenringe kompensiert. Zusätzlich desaktiviert die elektronendrückende Methoxygruppe die Carbonylfunktion.

2. Struktur von α -Ketocarbeniumionen und Analoga

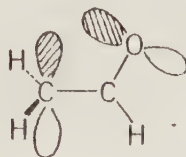
Da Ionen des Typs B bisjetzt experimentell nicht zugänglich waren (Ausnahme: 16), wurden ab initio (STO-3G) ¹¹, ¹²) und SCF (EHT) ¹³) -Berechnungen durchgeführt, um Information über ihre Struktur und ihren Energieinhalt zu erhalten. Als Modellsystem wurde das einfachste α -Carbonyl-carbeniumion eingesetzt, nämlich das vom Acetaldehyd abgeleitete Formylmethylikation 17:



Für die Struktur wurden zwei Energieminima gefunden, die die eclipsed- und staggered-Anordnung repräsentieren:



eclipsed



staggered

In beiden Strukturen kann die positive Ladung durch die Carbonylgruppe stabilisiert werden.

In der eclipsed-Anordnung wirkt die Carbonylgruppe als π -Elektronen-Donator; durch Überlappung des besetzten π -Orbitales der CO-Bindung mit dem unbesetzten p-Orbital des α -C-Atoms wird die Ladung delokalisiert, was zur Mesomerie



führt.

In der staggered-Anordnung ist eine Überlappung des p-Orbitales am Sauerstoffatom mit dem leeren p-Orbital am α -C-Atom möglich; eine Stabilisierung erfolgt durch

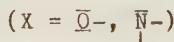
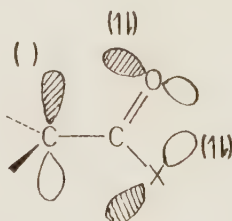
Ausbildung der cyclischen Struktur



(vgl. S. 5 Struktur D). Diese Anordnung ist um 42 kJ/Mol stabiler als die eclipsed-Form.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen stehen ebenfalls auf dem STO-3G-Programm basierende Rechnungen ¹⁴⁾. Diesen zufolge ist die Delokalisation in der eclipsed-Form gering; die cyclische Struktur besitzt nahezu denselben Energieinhalt wie die planare.

Für α -Carboalkoxy- und α -Carboamidocarbeniumionen wurde für die staggered-Anordnung Stabilisierung durch Aromatizität diskutiert ¹¹⁾:



4 Elektronen (zwei vom Carbonylsauerstoffatom und zwei vom Estersauerstoff- bzw. vom Stickstoffatom) bilden zusammen mit dem unbesetzten p-Orbital des α -C-Atoms ein Moebius-System.

Das Formylmethylkation $^+\text{CH}_2\text{-CHO}$ wurde weiterhin mit dem Methylkation CH_3^+ ¹²⁾ und dem Äthylkation $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ ¹¹⁾ verglichen: es wird im Vergleich zu CH_3^+ um 62,8 kJ/Mol stabilisiert. Im Vergleich zu C_2H_5^+ wird es destabilisiert, und zwar um 62,8 kJ/Mol bezogen auf die jeweilige eclipsed-Anordnung, und um 27,2 kJ/Mol bezogen auf die jeweilige staggered-Anordnung. Diese Ergebnisse wurden so interpretiert, daß die Stabilitäten von Ionen des Typs A und B (s. S. 1) in vergleichbarer Größenordnung liegen ¹¹⁾.

3. Aufgabenstellung - Carbeniumionreaktionen im endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbinylsystem

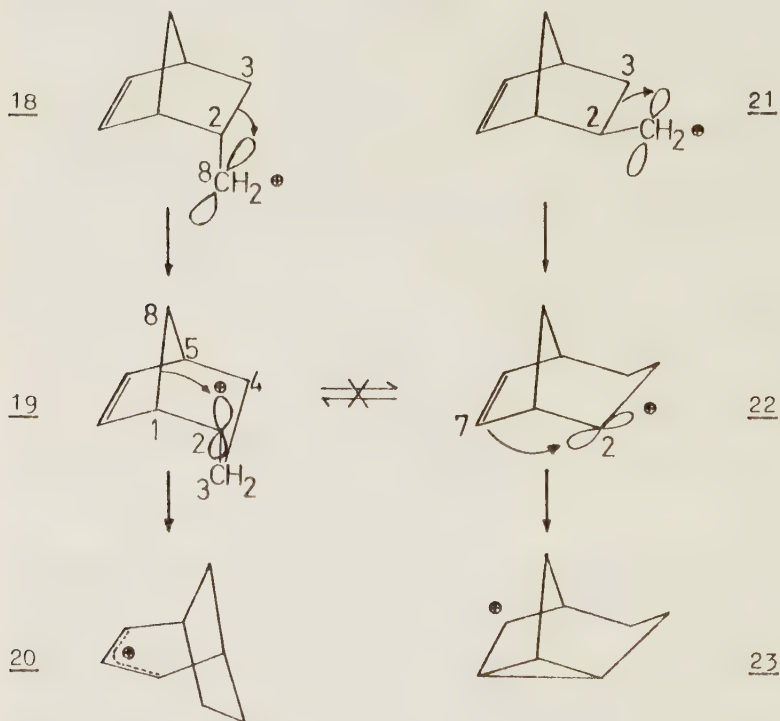
Es war das Ziel der Arbeit, an einem geeigneten System zu untersuchen, ob sich ein etwaiger Stabilitätsunterschied von Ionen des Typs A und B anhand der bei Folgereaktionen auftretenden Produktverteilungen bestimmen läßt.

Folgereaktionen von Carbeniumionen können als Angriff des Carbeniumionenzentrums auf Elektronenpaare eines Nukleophils interpretiert werden; die Elektronenpaare können "frei"- , π - oder σ -gebunden sein. Die resultierenden Reaktionsmöglichkeiten sind in Schema 2 dargestellt ¹⁵⁾.

Elektronen-paar-Typ quelle		typische Reaktion	Formale Darstellung
"frei"	Anionen, Neutralmoleküle	Substitution, Solvolyse	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \end{array} + \text{IX} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{X}^+ \\ \diagdown \end{array}$ (intermolekular)
π	Olefine	C-C-Verknüpfung	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ (inter-/intramolekular)
σ	C-H-Bindung	Olefinbildung 1,2-H ⁻ -Wanderung	$\text{H}-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{C}^+ \\ \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ (intramolekular)
	C-C-Bindung	1,2-Alkylwanderung Fragmentierung	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}^+ \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}^+ \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}^+ \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ (intramolekular)

Schema 2

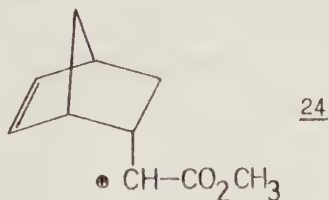
Ein System, das formal alle die in Schema 2 aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten eingehen könnte, stellt das endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methylkation 18 dar. Überraschenderweise reagiert dieses nur unter Wagner-Meerwein-Umlagerung zum ringerweiterten Produkt 20 ¹⁶⁾:



Die Reaktion verläuft auf dem σ -Weg ¹⁷⁾ orbitalkontrolliert unter zweimaliger 1,2-Alkylwanderung: in 18 ist nur die (C-2)-(C-3)-Bindung geeignet orientiert, um mit dem leeren p-Orbital an C-8 überlappen zu können, wobei unter Ring-erweiterung 19 entsteht. In 19 ist vorzugsweise die (C-1)-(C-8)-Bindung zur Überlappung mit dem leeren p-Orbital an C-2 befähigt, unter Ausbildung des stabilisierten

Allylsystems 20. 19 enthält einen Cyclohexanring in Sesselform (gebildet von C-1,2,3,4,5,8). Seine mögliche Equilibrierung zur Wannenform unter Bildung von 22 wird jedoch nicht beobachtet. Dies kann damit begründet werden, daß die Gleichgewichtseinstellung langsamer als die intramolekulare Carbeniumionumlagerung erfolgt ¹⁸⁾. 22 entsteht vielmehr durch 1,2-Alkylwanderung der (C-2)-(C-3)-Bindung aus dem zu 18 epimeren exo-Carbeniumion 21. In 22 ist die Überlappung des p-Orbitals an C-7 mit dem p-Orbital an C-2 möglich: 22 reagiert auf dem π -Weg ¹⁷⁾ zum Tricyclus 23. Dieser Reaktionstyp, in dem die produktbestimmende Zwischenstufe (20 bzw. 23) durch die Stereochemie der Ausgangsverbindung (18 bzw. 21) festgelegt ist, wurde als Reaktion mit "Erinnerungseffekt" bezeichnet ¹⁸⁾.

Wegen der selektiven Reaktionsweise von 18 schien das endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbinyl-System ein brauchbares Modellsystem zur Bestimmung der Reaktivität eines CO-Analogons zu sein. Dieses wurde in Form des endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methoxycarbonyl-methylcarbeniumions 24 verwendet:



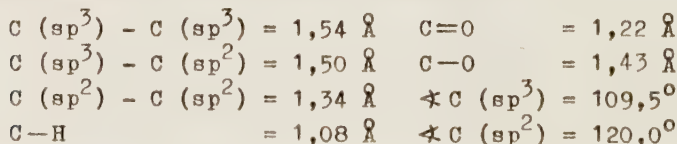
Carbeniumionprozesse verteilen sich gewöhnlich auf mehrere miteinander konkurrierende Reaktionswege (s. Schema 2), wobei Zunahme an Reaktivität mit Abnahme von Selektivität verbunden ist, da die Energieunterschiede in der Hierarchie möglicher Reaktionen schrumpfen ¹⁹⁾. Zunahme von Reaktivität von 24 im Vergleich zu 18 sollte deshalb mit Zunahme des elektrophilen Charakters des reaktiven Carbeniumionenzentrums verbunden und die Ringerweiterungsreaktion nur eine von anderen beobachtbaren Reaktionen sein. Im Falle

vergleichbarer Reaktivität sollte auch 24 nur zur Ringerweiterung führen. Eine vergleichsweise erniedrigte Reaktivität von 24 sollte mit Zunahme von Lebensdauer verbunden sein: es ist denkbar, daß diese mit "Erinnerungsverlust" verbunden ist. In diesem Falle wären Equilibrierungsreaktionen zu erwarten und mit dem Auftreten der exo-Reihe zugehöriger Verbindungen zu rechnen.

4. SCF-Berechnungen für das endo-2-Norborn-(5)-en-yl- -carbinyl-System

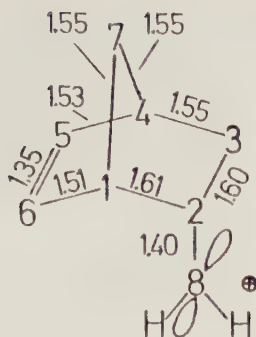
Um Informationen über Struktur und Bildungsenthalpie der Ionen 18 und 24 zu erhalten, wurden semi-empirische Berechnungen durchgeführt. Diese basieren auf dem MINDO-Programm, das für die Geometrieoptimierung von Carbeniumionen gespannter Ringsysteme, wie es das Norbornensystem darstellt, die Methode der Wahl ist ²⁰⁾.

Für 18, mit den benötigten 43 Basisfunktionen, wurde das MINDO/3 ²¹⁾-, für 24 mit seinen 65 Basisfunktionen das MINDO/99 ²²⁾-Programm verwendet. Für Bindungslängen und Winkel wurden Standardwerte verwendet ²³⁾:



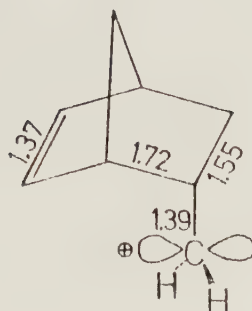
Diese wurden in den berechneten Strukturen optimiert.

Für 18 werden zwei Energieminima gefunden, die unterschiedlichen Strukturen 18a und 18b zuzuschreiben sind: in 18a nimmt die Carbinylgruppe die staggered-Konformation in Bezug auf die (C-2)-(C-3)-Bindung ein, in 18b in Bezug auf die (C-1)-(C-2)-Bindung. Zum Vergleich ist die berechnete Struktur von endo-2-Methylnorborn-(5)-en 25 angegeben:



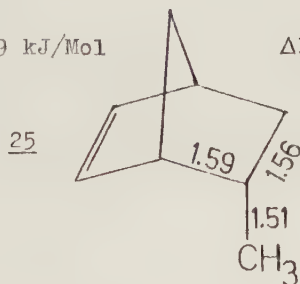
18a

$$\Delta H_f^0 = 1095,9 \text{ kJ/Mol}$$



18b

$$\Delta H_f^0 = 1095,1 \text{ kJ/Mol}$$



25

$$\Delta H_f^0 = 190,5 \text{ kJ/Mol}$$

Die Elektronendichten sind für verschiedene C-Atome in Tab. 1 zusammengefaßt:

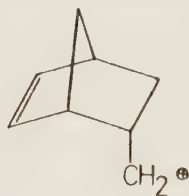
Elektronen- dichte an			
	<u>18a</u>	<u>18b</u>	<u>25</u>
C-8	3.59	3.65	3.93
C-2	4.07	4.06	3.95
C-1	3.88	3.81	3.94
C-3	3.86	3.91	3.95

Tab. 1

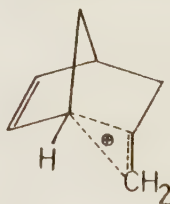
Die Bindungslänge (C-2)-(C-8) nimmt in 18a,b im Vergleich zu 25 ab. Dies kann mit dem partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung interpretiert werden, da Elektronen

aus dem Gerüst in das leere p-Orbital an C-8 delokalisiert werden können. Dieses Verhalten stimmt mit dem substituierter Methylcarbeniumionen überein ²⁴⁾. Gleichzeitig liegt die Elektronendichte an C-8 zwischen der eines drei- und eines vierbindigen C-Atoms. Als σ -Elektronendonator ist in 18a die (C-2)-(C-3)-Bindung (vgl. S. 10) möglich, da diese gegenüber einer $C(sp^3)-C(sp^3)$ -Bindung verlängert ist; auch ist die Elektronendichte an C-3 erniedrigt.

18b besitzt eine sehr gedehnte (C-1)-(C-2)-Bindung (1,72 Å), die (C-2)-(C-8)-Bindung ist etwas länger als die (C-5)-(C-6)-Doppelbindung. Im Vergleich zu 18a ist die Elektronendichte an C-1 erniedrigt, die an C-8 erhöht. Der Abstand vom Carbinylkohlenstoffatom C-8 zum benachbarten Brückenkopfkohlenstoffatom C-1 beträgt in 18a 2,67 Å, in 18b jedoch nur 2,55 Å. 18b wird deshalb am sinnvollsten mit einer nichtklassischen, sein Konformationsisomeres 18a mit einer klassischen Struktur beschrieben:



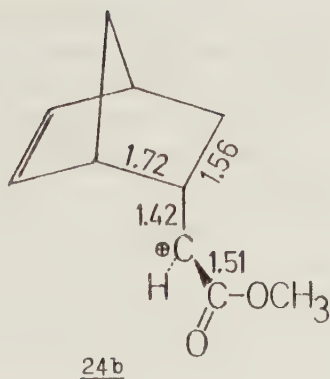
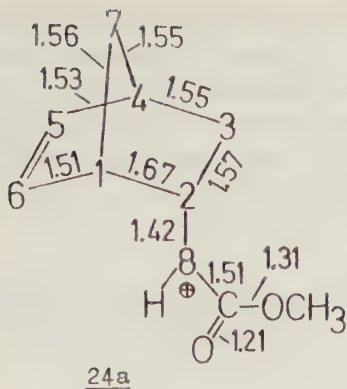
18a



18b

In der hydrierten Form (Norbornylreihe) wurde das zu 18b analoge Ion diskutiert ²⁵⁾: durch Reaktionen in Lösung wurden Produkte isoliert, die als seine Abfangprodukte interpretiert werden können (vgl. S. 35).

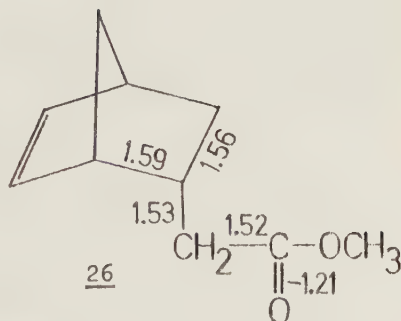
Analog zu 18 wurde 24 in seinen beiden staggered-Anordnungen 24a und 24b ebenso wie die Struktur des neutralen endo-2-Norborn-(5)-en-yl-essigsäuremethylesters 26 berechnet. Die Estergruppe wurde jeweils antiständig zum Ringsystem orientiert. Die Elektronendichten sind für verschiedene C-Atome in Tab. 2 zusammengefaßt.



24a: $\Delta H_f^\circ = 696,1 \text{ kJ/Mol}$

24b: $\Delta H_f^\circ = 699,0 \text{ kJ/Mol}$

26: $\Delta H_f^\circ = -163,7 \text{ kJ/Mol}$



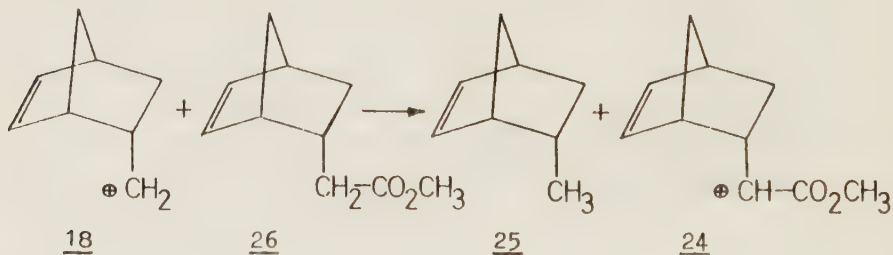
Elektronen- dichte an			
	<u>24a</u>	<u>24b</u>	<u>26</u>
C-8	3.75	3.77	4.04
C-2	4.04	4.05	3.93
C-1	3.84	3.82	3.94
C-3	3.90	3.91	3.95

Tab.2

In 24a,b wurde die Estergruppe so angeordnet, daß sie als π -Elektronendonator fungieren kann (vgl. S. 7): tatsächlich sind die Elektronendichten an C-8 im Vergleich zu 18a,b erhöht. Im Falle des partiellen Doppelbindungscharakters der (C-8)-(C=O)-Bindung wäre jedoch mit kürzerem Abstand als 1.51 Å im Vergleich zu 1.52 Å in 26 zu rechnen. Die

(C-2)-(C-8)-Bindung ist analog zu 18a,b wegen der σ -Elektronendonatoreigenschaften der (C-1)-(C-2)- bzw. (C-2)-(C-3)-Bindung verkürzt. Wegen des großen (C-8)-(C-1)-Abstandes von 3.3 Å ist die Formulierung von 24b als nicht-klassisches Kation analog zu 18b nicht sinnvoll. Bemerkenswerterweise ist die (C-1)-(C-2)-Bindung in allen berechneten Strukturen im Vergleich zum Standardabstand verlängert.

Die Stabilisierungsenergie von 24 im Vergleich zu 18 läßt sich durch folgende isodesmische Reaktion ermitteln ²⁶⁾:



Sie ergibt sich als negative Reaktionsenthalpie durch Summenbildung der Einzelenthalpien ΔH_f° zu ca. 42 kJ/Mol: 24 wird also im Vergleich zu 18 stabilisiert. Diese Berechnungen beziehen sich auf isolierte Moleküle in der Gasphase. Die folgenden Kapitel dagegen behandeln die Wechselwirkung von 18 und 24 mit einem Nucleophil.

5. Darstellung der Ausgangsprodukte

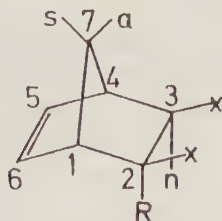
5.1 Unterschiede von endo- und exo-Norbornenderivaten in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Um sicher zu sein, daß bei allen Reaktionsstufen die endo-Konfiguration vorliegt, wurden alle Umsetzungsprodukte NMR-spektroskopisch überprüft.

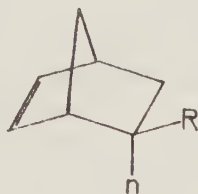
IR-Spektren von endo- und exo-Isomeren des Norbornensystems

weisen keinerlei wesentliche Unterschiede auf ²⁷⁾. Im Massenspektrometer treten für beide Isomere Retro-Diels-Alder-Zerfälle unter Elektronenbeschuß auf ²⁸⁾.

Die einzigen sicheren Unterscheidungsmethoden liefern ¹H ²⁹⁾- und ¹³C-NMR-Spektroskopie ^{29,30)}.



endo-Isomeres



exo-Isomeres

(n = endo-, x = exo-, s = syn-,
a = anti-ständiges Proton, R = $\text{C}(\text{O})$)

Unterschiede in den PMR-Spektren beruhen darin, daß Protonen, die in der Ebene der diamagnetischen Anisotropie der Doppelbindung liegen, relativ zu Protonen, die außerhalb dieser Ebene liegen, entschirmt werden ³¹⁾: so erscheint das exo-ständige Proton an C-3 bei niedrigerem Feld als das endo-ständige; im endo-Isomeren erfährt letzteres eine zusätzliche Hochfeldverschiebung durch den diamagnetischen Anisotropieeffekt der (C-2)-R-Bindung ³²⁾. Analog wird das exo-ständige Proton an C-2 des endo-Isomeren relativ zum endo-ständigen Proton des exo-Isomeren entschirmt und erscheint bei niedrigerem Feld. Aus demselben Grund können Protonen im Substituenten R in der endo-Verbindung bei höherem Feld als in der exo-Verbindung absorbieren ³³⁾. Umgekehrt verursacht R wegen der diamagnetischen Anisotropie der (C-2)-R-Bindung unterschiedliche chemische Verschiebung der olefinischen Protonen ³³⁾: während im Falle der endo-Verbindung gewöhnlich ein Achtliniensystem (ABXY-Typ) beobachtet werden kann, sind für die exo-Verbindung wegen des geringeren Einfluß der (C-2)-R-Bindung

nur triplettartige Signale sichtbar. Auch das syn- und anti-ständige Proton an C-7 (in Bezug auf die Doppelbindung) besitzen unterschiedliche chemische Verschiebung. Untersuchungen, wonach das syn-ständige Proton das durch die Doppelbindung abgeschirmtere sei ³⁴), erwiesen sich nicht als allgemeingültig ³⁵).

Im Gegensatz zu den entschirmenden α - und β -Effekten ist in den ¹³C-Spektren der abschirmende γ -Effekt von der Orientierung des Substituenten R an C-2 abhängig ^{29, 30}); er beruht auf "1,4-nonbonded"-Wechselwirkungen von R mit Protonen, die an γ -ständigen C-Atomen gebunden sind. γ -Positionen sind C-4, C-6 und C-7. Mit dem Brückenkopfproton an C-4 tritt wegen der Entfernung keine merkliche Wechselwirkung ein; die γ -Verschiebung des C-4-Atoms ist daher klein. Dagegen verursacht ein endo-ständiger Substituent infolge sterischer Wechselwirkungen mit dem Proton an C-6 eine merkliche Hochfeldverschiebung dieses C-Atoms; C-7 wird kaum beeinflusst. Dagegen wird diese Resonanzlage von einem exo-ständigen Substituenten nach hohem Feld verschoben.

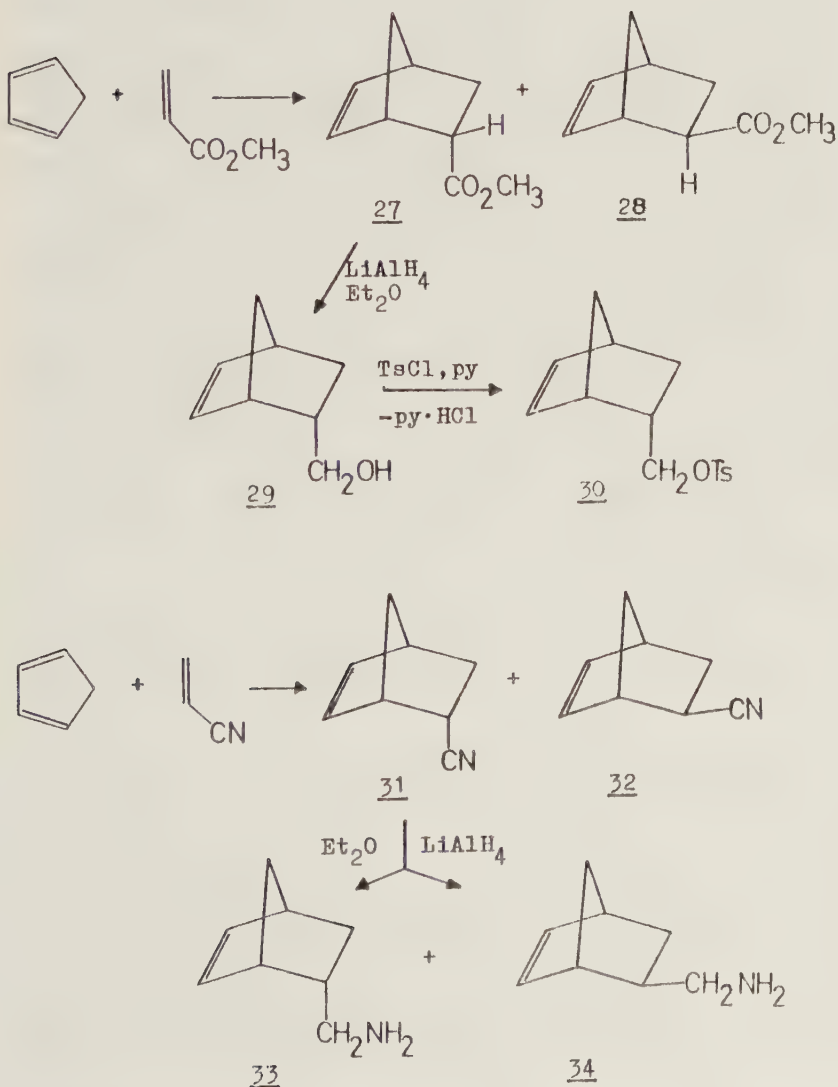
Im PMR-Spektrum verursacht ein endo-ständiger Substituent unterschiedliche chemische Verschiebung von (C-5)-H und (C-6)-H; dieser ist gewöhnlich kleiner als 0,5 ppm. Im ¹³C-Spektrum beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebung von C-5 und C-6 mehr als das Zehnfache und besitzt umgekehrtes Vorzeichen: im Vergleich zu (C-5)-H bzw. C-5 absorbiert (C-6)-H bei niedrigem, C-6 bei hohem Feld.

5.2 Darstellung von endo-2-Hydroxymethyl-Norborn-(5)-en-tosylat 30 und endo-2-Aminomethyl-Norborn-(5)-en 33

Die Reaktionsfolge 18→20 (s. S. 10) wurde durch Solvolyse von 30 und Desaminierung von 33 induziert, wobei das Acetation als Abfangreagens diente ¹⁶). Wegen der Gefahr von Umesterungsreaktionen konnte AcO⁻ im Falle des α -Methylesterions 24 (s. S. 11) nicht verwendet werden;

hier bot sich vielmehr Methanol als Nucleophil an. Deshalb wurde als Kontrollexperiment die Folgereaktionen von 18 in Methanol untersucht.

Die Darstellung von 30 bzw. 33 sind in Schema 3 beschrieben.



Schema 3

Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester führt zu einem destillativ kaum trennbaren Gemisch von endo- und exo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäuremethylester 27 und 28; die endo-Form stellt das kinetisch kontrollierte, die exo-Form das thermodynamisch stabilere Produkt dar. Wird die Umsetzung jedoch mit Aluminiumchlorid-etherat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Katalysator bei -70°C in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel durchgeführt, so kann die Reaktion kinetisch kontrolliert und die endo-Verbindung 27 mit nahezu 100-proz. Reinheit isoliert werden ³⁶⁾. Die katalysierte Reaktion läuft nicht nur stereo- und regioselektiver sondern auch schneller ab als die unkatalysierte; dies kann damit erklärt werden, daß der Katalysator mit dem Dienophil einen Komplex bildet, dessen LUMO-Energie niedriger als die des unkomplexierten Dienophils ist ³⁷⁾. Das endo/exo-Verhältnis kann ^1H -NMR-spektroskopisch leicht überprüft werden: die endo-ständige Methoxygruppe wird im Vergleich zur exo-ständigen durch den Abschirmeffekt des Ringsystemes und der Doppelbindung um 0,11 ppm zu höherem Feld ($\delta = 3,58$ ppm) verschoben ^{38, 33)}. Das Integrationsverhältnis der OCH_3 -Signale ergibt einen Gehalt von wenigstens 99 % an 27.

27 wird mit LiAlH_4 zum endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbinol 29 reduziert und dieses mit Tosylchlorid in Pyridin zum Tosylat 30 umgesetzt. Die endo-Konfiguration bleibt bei diesen Reaktionen erhalten.

Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylnitril führt zu einem Gemisch der Nitrile 31 und 32, in dem die endo-Form überwiegt ³⁹⁾. Sie kann durch sorgfältige Fraktionierung an der Drehbandkolonne rein erhalten werden, was sowohl durch GC als auch durch ^1H -NMR-Spektroskopie gezeigt werden kann: das erhaltene Spektrum war vollkommen identisch mit dem bereits beschriebenen ³³⁾.

Reduktion von reinem 31 mit dem basisch wirkenden LiAlH_4 führt zu einem Gemisch der Amine 33 und 34, das durch

Destillation nicht getrennt werden konnte. 34 kann im ^1H -NMR-Spektrum im olefinischen Bereich erkannt werden: triplettartige Signale überlagern das Oktett der endo-Form; aus der Integration ergibt sich, daß 34 zu ca. 10 % entstanden ist. Im Gegensatz zum Nitril 31 läßt sich der Ester 27 ohne Isomerisierung reduzieren.

Der Mechanismus dieser Isomerisierung beruht darauf, daß durch acidifizierend wirkende Substituenten an C-2 das α -ständige Proton (C-2)-H durch Basen abstrahiert werden kann: das resultierende Carbanion mit endo-Konfiguration ist zur Isomerisierung in die exo-Konfiguration befähigt. Isomerisierungsreaktionen wurden für die Substituenten $-\text{CN}$ ⁴⁰⁾, $-\text{NO}_2$ ⁴¹⁾, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ^{41, 42)} und $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ⁴²⁾ beschrieben. Bei nichtacidifizierend wirkenden Substituenten ist eine Isomerisierung im sauren Medium möglich ⁴³⁾: diese geschieht über ein Norbornylkation, das sich durch Protonierung der Doppelbindung bildet.

34 kann auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; zum Vergleich sind die Daten der endo-Verbindungen 33, 29, 30 und 50 (s. S. 32) mit aufgeführt (s. Tab. 3). Typisch im endo/exo-Gemisch 33 und 34 ist die Hochfeldverschiebung von C-6 im endo-Isomeren ($\delta_{\text{exo}}^{\text{C}} - \delta_{\text{endo}}^{\text{C}} = 4,5 \text{ ppm}$) und von C-7 im exo-Isomeren ($\delta_{\text{exo}}^{\text{C}} - \delta_{\text{endo}}^{\text{C}} = -4,5 \text{ ppm}$) (vgl. S. 18). Im Gegensatz zu den γ -Effekten sind Unterschiede in der α - und β -Verschiebung gering: α -Position ist C-2 ($\delta_{\text{exo}}^{\text{C}} - \delta_{\text{endo}}^{\text{C}} = 0,2 \text{ ppm}$), β -Positionen sind C-1 und C-3 ($\delta_{\text{exo}}^{\text{C}} - \delta_{\text{endo}}^{\text{C}} = 0,3$ und $0,9 \text{ ppm}$).

In allen Derivaten erfährt C-3 eine im Vergleich zu C-1 kräftige Hochfeldverschiebung ($>10 \text{ ppm}$). Dies kann damit erklärt werden, daß die (C-2)-R-Bindung zur (C-3)-n-Bindung im endo- bzw. (C-3)-x-Bindung im exo-Isomeren in "eclipsed-Stellung" steht, während sie zur (C-1)-H-Bindung eine "gauche-Stellung" einnimmt. Die resultierende elek-

tronische Wechselwirkung ist im Falle der eclipsed-Anordnung größer; die durch den Substituenten verursachte Tieffeldverschiebung wird deshalb erniedrigt.

	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>50</u>
	δ $^1J_{C-H}$	δ	δ $^1J_{C-H}$	δ $^1J_{C-H}$	δ
C-1	43,6 143,2	43,6	43,8	44,1	43,9
C-2	41,5 127,0	38,0	42,8	43,0	38,7
C-3	28,9 132,8	28,6	30,2 131,9	31,1 140,8	29,1
C-4	42,2 146,2	42,2	42,3	41,6	42,4
C-5	137,1 167,5	137,9	137,1	136,5	137,1
C-6	132,2 167,5	131,7	131,9	136,4	132,4
C-7	49,5 133,0	49,3	49,5 129,4	45,0	49,5
C-8	66,0 139,0	73,7	46,4 132,6	47,9 133,3	76,7

Tab. 3: Chem. Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale.

δ in ppm relativ zu TMS, $^1J_{C-H}$ in Hz; $CDCl_3$ als Lösungsmittel. Die Zuordnung erfolgte durch selektive Spinentkopplung (Ausnahme 50).

29: δ -Werte s. Lit. 29)

30: o,m-C: 129,7 u. 127,8; p-C: 144,5 u. 133,2;
 CH_3 : 21,6

33, 34: als Gemisch

50: OCH_3 : 58,7

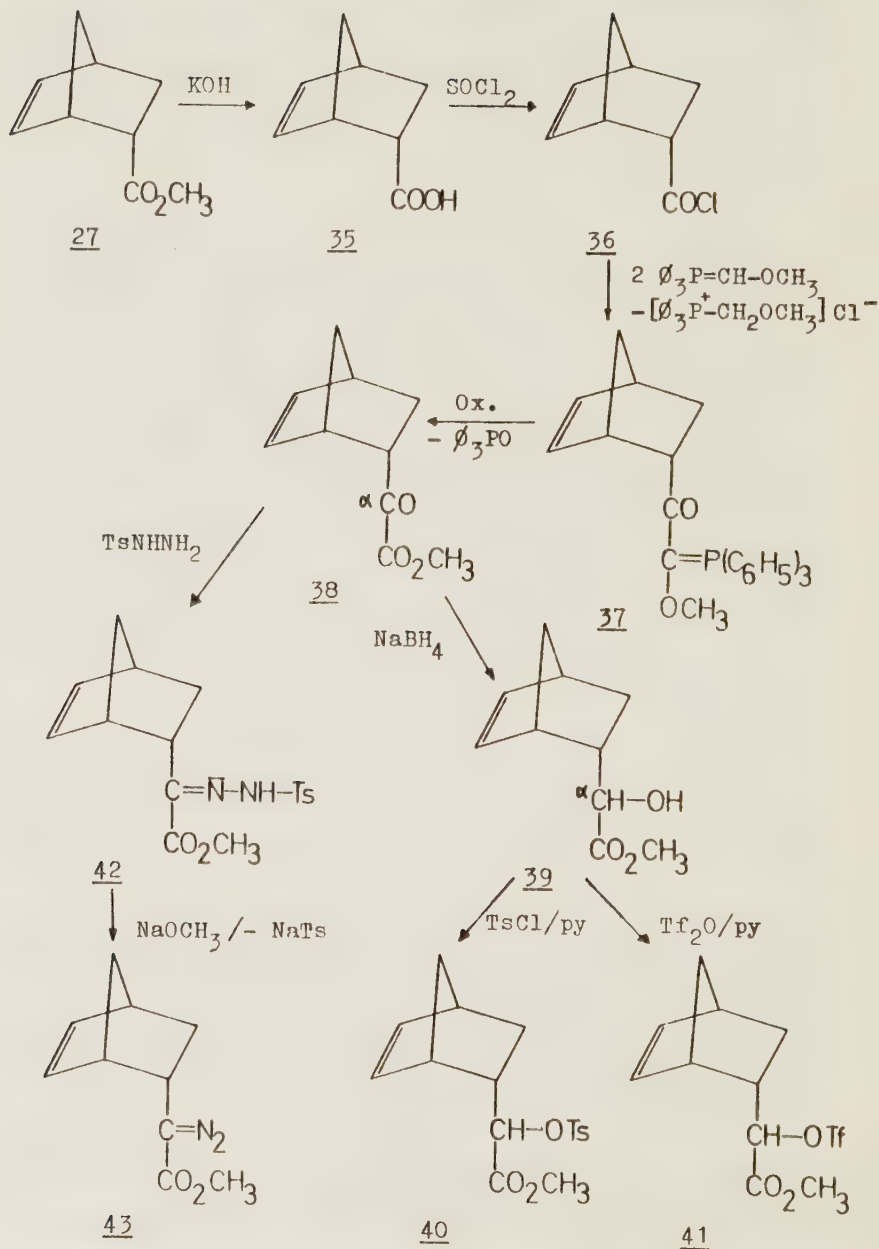
Durch "Gated decoupling" wurde versucht, die C-H-Kopplungskonstanten zu ermitteln, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Orientierung des Substituenten; dabei sollte untersucht werden, ob sich diese Abhängigkeiten auf substituierte Bicyclo[3.2.1]octen-Verbindungen übertragen lassen. Wegen teilweiser Überlappung der Resonanzen und die durch Fernkopplungen hervorgerufene Linienverbreiterung war dies nur zum Teil möglich. Die $^1J_{CH}$ -Werte für die Olefin-, Brücken- und Brückenkopfkohlenstoffatome stimmen annähernd mit denen am Norbornen- bzw. Norbornadiensystem ⁴⁴⁾ überein ($^1J_{CH} = 165,5$ bzw. $172,0$ Hz; $^1J_{CH} = 135,5$ Hz; $^1J_{CH} = 142,0$ bzw. $^1J_{CH} = 146,0$ Hz). In der exo-Verbindung 34 scheint die

(C-3)-H-Kopplung größer zu sein als für die endo-Verbindung 33. Dem Gemisch wurde Shift-Reagens ($\text{Eu}(\text{Fod})_3$) zugesetzt, um die Resonanzen zu verschieben: alle Resonanzen außer der für C-8 erfuhren eine Tieffeld-, letztere eine Hochfeldverschiebung. Für diesen Effekt kann z. Zt. keine Erklärung gegeben werden.

5.3 Darstellung von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylestertosylat 40 und -triflat 41 und endo-2-Norborn-(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester 43

Gemäß Schema 1 (s. S. 5) sollte die Erzeugung des Carbeniumions 24 über die Protonierung des Diazoesters 43 durch Diazoniumkationenzerfall induziert werden. Als Alternativreaktion wurden nicht die Enthaloxygenierungs- sondern die Solvolysereaktionen des Sulfonsäureesters 40 und wegen seiner größeren Reaktionsfähigkeit des Esters 41 untersucht: über das Solvolyseverhalten von Verbindungen, deren reaktives Zentrum in α -Stellung durch eine Carboalkoxygruppe ersetzt ist, liegen nämlich in der Literatur bisher keine Angaben vor.

Ausgangsprodukt für die Synthese ist der endo-2-Norborn-(5)-en-yl-glyoxylsäuremethylester 38, dessen Syntheseweg ⁴⁵⁾ sowie der von 40, 41 und 43 in Schema 4 beschrieben sind. 27 wird mit methanolischer Kalilauge zur endo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäure 35 und diese mit Thionylchlorid zum endo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäurechlorid 36 umgesetzt. Das [endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbonyl-]methoxymethylen-triphenylphosphoran 37 läßt sich in einer Umylidierungsreaktion ⁴⁶⁾ durch Acylierung von Methoxymethylen-triphenylphosphoran $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ durch das Säurechlorid 36 gewinnen. Das Ylid wird dabei unter N_2 -Atmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß durch HCl -Abspaltung aus dem durch Triphenylphosphan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und Chlordimethylether $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ leicht zugänglichen Methoxymethylen-triphenylphosphoniumchlorid $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)\text{Cl}^-$ ⁴⁷⁾ "in situ" dargestellt



Schema 4

(Ts = p-CH₃-C₆H₄-SO₂-) (Tf = CF₃-SO₂-)

und umgesetzt; als Base wird Butyllithium eingesetzt. Das Phosphoran 37 kann in guter Ausbeute unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid $(C_6H_5)_3PO$ zu 38 oxidiert werden. Als Oxidationsmittel dient m-Chlorperbenzoesäure $m-Cl-C_6H_4-CO_3H$; die Spaltung der C-P-Bindung läuft schneller ab als die mögliche Epoxidierung der C=C-Doppelbindung.

38 wird dann zum endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester 39 reduziert. Als Reduktionsmittel dient $NaBH_4$ in absol. Tetrahydrofuran, da dieses komplexe Hydrid die Estergruppe nicht angreift. Der Ketoester 38 besitzt an C-2 ein Asymmetriezentrum, das α -Carbonylkohlenstoffatom des Essigsäurerestes dagegen ist prochiral. Durch Reduktion entsteht aus ihm ein neues Chiralitätszentrum, so daß 39 als Diastereomerenpaar vorliegt. Dieses kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Abb. 1 zeigt sein 1H -NMR-Spektrum.

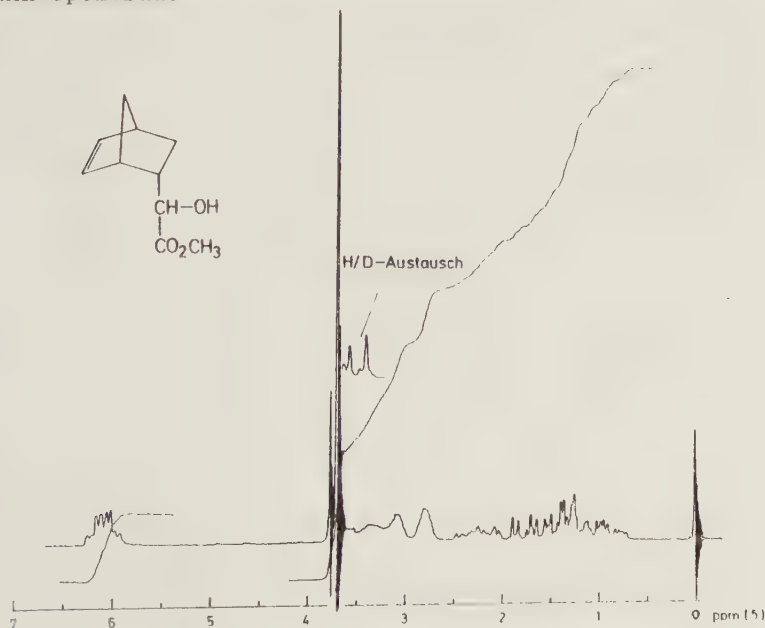


Abb. 1 (60 MHz, $CDCl_3$, TMS)

Bei $\delta = 3,70$ und $3,76$ ppm erscheinen zwei Signale, die den diastereomeren OCH_3 -Gruppen zugeordnet werden. Aus deren Integration ergibt sich, daß durch Reduktion von 38 Diastereomere im Verhältnis $70 : 30 \%$ entstanden sind. Nach dem H/D-Austausch des hydroxylischen Protons, dessen breites Signal zwischen $3,30$ und $3,65$ ppm liegt, werden zwei Dubletts der diastereomeren Protonen am zur Estergruppe α -ständigen C-Atom sichtbar; infolge der Kopplung mit dem *exo*-ständigen Proton an C-2 erscheinen sie in einem AB-Teil ($^3J_{2,\alpha} = 10$ Hz). Das AB-Spektrum der olefinischen Protonen ($^3J_{5,6} = 6$ Hz) zwischen $6,30$ und $5,90$ ppm spaltet durch Kopplung mit den Brückenkopfprotonen zu einem Oktett vom XABY-Typ auf ($^3J_{4,5} = ^3J_{6,1} = 2,3$ Hz). Die Multiplettsysteme der Protonen an C-4 und C-1 liegen bei $3,34$ und $2,78$ ppm und des *exo*-ständigen Protons an C-2 zwischen $2,5$ und $2,0$ ppm ($^3J_{1,2} = 3,8$ Hz). Zwischen $1,90$ und $1,60$ liegt das Multiplettsystem des *exo*-ständigen Protons an C-3: infolge der geminalen Hauptkopplung mit dem *endo*-ständigen Proton an C-3 erscheint es als die eine Hälfte eines AB-Systems ($^2J_{3x,3n} = 12$ Hz), dessen zwei Linien durch vicinale Kopplung mit (C-2)-x ($^3J_{2,3x} = 9$ Hz) und (C-4)-H ($^3J_{4,3x} = 3,5$ Hz) zu einem Achtliniensystem aufgespalten werden. Bei höchstem Feld erscheint als andere Hälfte des AB-Spektrums zwischen $1,05$ und $0,7$ ppm die Resonanz des *endo*-ständigen Protons an C-3: die Multiplizität des Signals (Achtliniensystem) kann damit erklärt werden, daß außer der großen geminalen Kopplung mit (C-3)-x vicinale Kopplung mit (C-2)-x ($^3J_{3n,2} = 4$ Hz) und "long-range M-Kopplung" mit (C-7)-s ($^4J_{7s,3n} = 2,5$ Hz) stattfindet. Eine Kopplung mit (C-4)-H ist nicht feststellbar ($^3J_{3n,4} = 0$ Hz). Das AB-Spektrum der Protonen an C-7 erscheint zwischen $1,45$ und $1,05$ ppm; eine eindeutige NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen *syn*- und *antiständigem* Proton war nicht möglich ($^2J_{7s,a} = 8,8$ Hz).

Diese Daten stehen ebenso im Einklang mit dem Vorliegen eines endo-Diastereomerenpaares wie die des ^{13}C -NMR-Spektrums (s. Tab. 4).

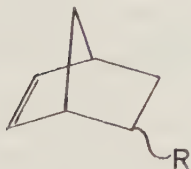
C=O	C=C	$\Delta\delta$
175,8	137,9; 132,3	$\Delta\delta = 5,6$
175,4	137,5; 132,7	$\Delta\delta = 4,8$

Tab. 4: δ in ppm relativ zu TMS, CDCl_3

Die Signale der anderen C-Atome waren wegen teilweiser Überlappung nicht zuzuordnen. Die Differenzunterschiede $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebung der olefinischen C-Atome sind typisch für endo-Verbindungen (vgl. S. 18).

Eine unter den schwach basischen Reduktionsbedingungen mögliche Epimerisierung des endo-Ketoesters 38 zur exo-Form 47 tritt also vor der Reduktion nicht ein (vgl. S. 21). Es dürfen insbesondere die auf Diastereomerie zurückgeführten Protonenresonanzen keinesfalls als Folge eines endo/exo-Gemischs interpretiert werden. Ausgehend von einem endo/exo-Gemisch der Ester 27 und 28 wurde bereits früher zum Vergleich ein endo/exo-Gemisch der Hydroxyester 39 und 40 analog der Reaktionsfolge für die reine endo-Form (s. Schema 4) dargestellt ⁴⁸⁾:

R = endo/exo



$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	<u>27, 28</u>
$-\text{COOH}$	<u>35, 44</u>
$-\text{COCl}$	<u>36, 45</u>
$-\text{CO}-\text{C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{OCH}_3)$	<u>37, 46</u>
$-\text{CO}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	<u>38, 47</u>
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{CH}_3$	<u>39, 48</u>

Zur Unterscheidung zwischen endo- und exo-Formen kann wiederum das Aufspaltungsmuster der olefinischen Protonen herangezogen werden: in den Gemischen wird das Oktett der

endo-Verbindungen durch triplettartige Signale der exo-Verbindungen überlagert. Zusätzlich können in den methoxylhaltigen Verbindungen anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der OCH_3 -Gruppe selbst geringe Spuren der endo- und exo-Derivate ermittelt werden (s. Tab. 5):

endo/und exo	$\delta(\text{OCH}_3)$ ppm
<u>27</u> /und <u>28</u>	3,58/und 3,66
<u>37</u> /und <u>46</u>	3,19/und 3,12 (d)
<u>38</u> /und <u>47</u>	3,81/und 3,80
<u>39</u> /und <u>48</u>	3,70; 3,76/und 3,73; 3,71

Tab. 5: 60 MHz, CDCl_3 , TMS

Da auch 48 mit C-2 ein Asymmetriezentrum besitzt, können die Signale bei 3,73 und 3,71 ppm den diastereomeren OCH_3 -Gruppen der exo-Verbindung zugeordnet werden. Da die diastereomeren Protonen des α -C-Atoms des Essigsäurerestes nicht dem Anisotropieeffekt der Doppelbindung ausgesetzt sind, erscheinen sie im Gegensatz zu denen der endo-Verbindung 39 bei niedrigerem Feld: ihre Dubletts liegen zwischen 4,20 und 3,85 ppm, die von 39 aber zwischen 3,65 und 3,30 ppm.

39 wird mit Tosylchlorid $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$ bzw. mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid $(\text{CF}_3\text{-SO}_2)_2\text{O}$ zu den Sulfonaten 40 und 41 verestert, wobei zugesetztes Pyridin freierwerdende Säure abfängt.

Abb. 2 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Triflats 41. Das Multiplettsystem des endo-ständigen Protons an C-3 erkennt man zwischen 0,75 und 1,12 ppm. Die Multiplettsysteme der Protonen an C-7 liegen zwischen 1,18 und 1,55 ppm, des exo-ständigen Protons an C-3 zwischen 1,58 und 2,03 ppm sowie der Protonen an C-2, C-1 und C-4 zwischen 2,35 und 3,15 ppm. 41 liegt analog 39 als Diastereomerenpaar vor. Die diastereomeren OCH_3 -Gruppen erscheinen bei 3,75 und

3,82 ppm; aus der Integration ergibt sich wiederum ein Diastereomerenverhältnis von 70 : 30 %. Von den diastereomeren Protonen an C- α ist wegen zu geringer Unterschiede in der chemischen Verschiebung nur ein Dublett zwischen 4,35 und 4,53 ppm sichtbar ($^3J_{2,\alpha} = 10,5$ Hz). Im Bereich von 5,85 bis 6,40 ppm liegen die Signale der Protonen an C-6 und C-5.

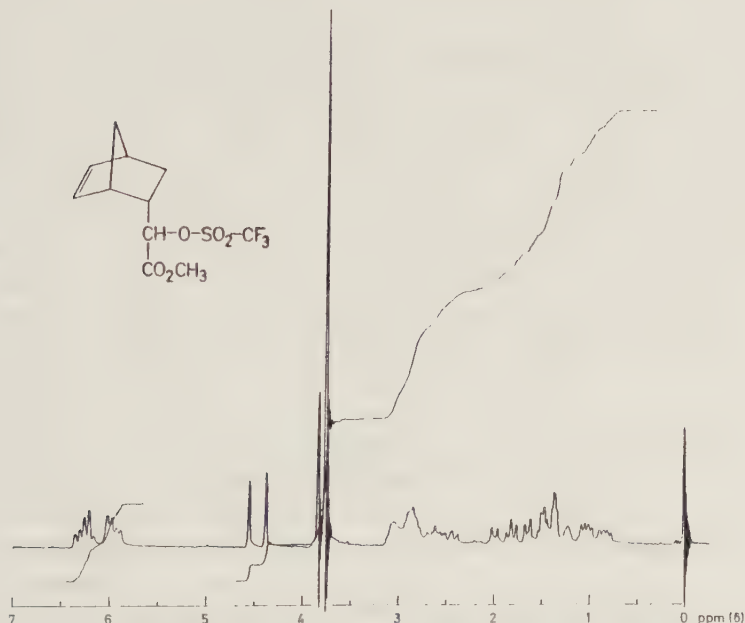


Abb. 2: 60 MHz-Spektrum (CDCl₃, TMS) von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylestertriflat

Im IR-Spektrum erscheint die CO-Valenzschwingung bei 1762 cm⁻¹. Die für Triflate typischen Valenzschwingungen der -O-SO₂-CF₃-Bindungen ⁴⁹⁾ liegen bei 1140, 1210 und 1310 cm⁻¹.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Tosylats 40 (Abb. 3) erkennt man die Multiplettsignale der Brückenkopfprotonen an C-4 und

C-1 und des Protons an C-2 zwischen 3,05 und 2,2 ppm. Letzteres wird durch das Singlett der CH_3 -Gruppe des Aromaten bei 2,42 ppm überlagert.

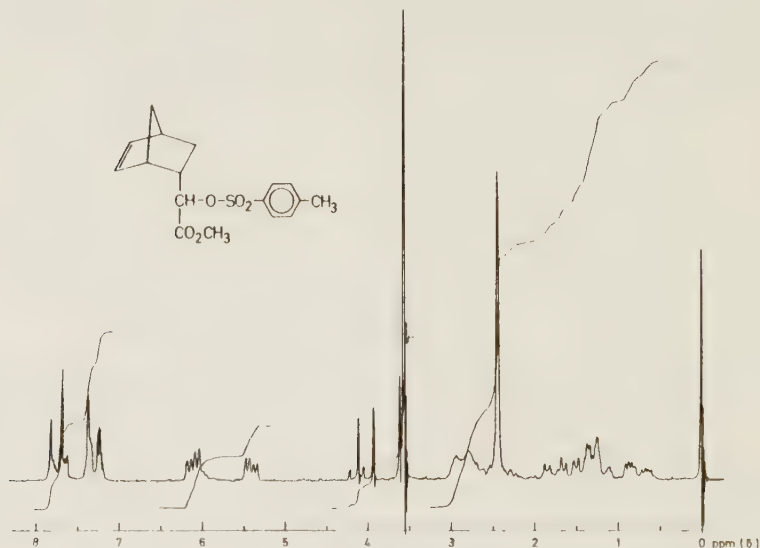


Abb. 3: 60 MHz-Spektrum (CDCl_3 , TMS) von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylestertosylat

Die Multiplettsignale von (C-3)-x liegen zwischen 1,90 und 1,46 ppm, von (C-7)-s,a zwischen 1,43 und 1,05 ppm und von (C-3)-n zwischen 0,94 und 0,60 ppm. Das AA'BB'-System der vier aromatischen Protonen liegt zwischen 7,85 und 7,15 ppm. Die Singletts der diastereomeren O- CH_3 -Gruppen erscheinen bei 3,60 und 3,55 ppm, die beiden Dubletts der diastereomeren Protonen an C- α als die eine Hälfte eines AB-Spektrums zwischen 4,28 und 3,90 ppm. Durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz des Protons an C-2 lassen sich beide Dubletts jeweils zu einem Singlett vereinfachen ($^3J_{2,\alpha} = 10,5$ Hz). Letzteres kann als Hinweis auf das Vorliegen eines Diastereomerenpaares gelten. Durch fraktioniertes

Umkristallisieren aus Aceton/Wasser-Gemischen kann eines der beiden Diastereomeren ($\delta = 3,55$ ppm) isoliert werden. Zentriert bei 6,15 und 5,38 ppm erscheinen die Signale der olefinischen Protonen. Im Vergleich zu 39 und 41 erfährt das Proton an C-6 in 40, hervorgerufen durch einen Anisotropieeffekt des aromatischen Ringsystems, eine kräftige Hochfeldverschiebung.

Aus der Integration ergibt sich wieder ein Diastereomerenverhältnis von 70 : 30 %.

Im IR-Spektrum erscheint die CO-Valenzschwingung bei 1755 cm^{-1} und die für Tosylate charakteristische Doppelbande der -O-SO_2 -Valenzschwingung ⁵⁰⁾ bei 1196 und 1182 cm^{-1} .

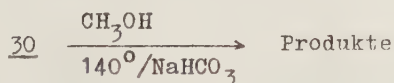
Der Diazoester 43 kann durch eine Bamford-Stevens-Reaktion ⁵¹⁾ erhalten werden ⁵²⁾: mittels NaOCH_3 in Diglykol wird aus dem endo-2-Norborn-(5)-en-yl-glyoxysäuremethylestertosylhydrazon 42 der Sulfinatrest eliminiert; die endo-Konfiguration bleibt bei dieser Reaktion erhalten.

42 entsteht durch Umsetzen von 38 mit Tosylhydrazin ⁵²⁾.

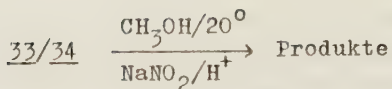
6. Solvolyse- und Diazoniumkationenzerfallsreaktionen

6.1 Solvolyse von endo-2-Hydroxymethyl-Norborn-(5)-en-tosylat und Desaminierung von endo-2-Aminomethyl-Norborn-(5)-en

Das Tosylat 30 wurde in absol. Methanol solvolysiert, wobei zugesetzte Base (NaHCO_3) freiwerdende Säure abfängt.

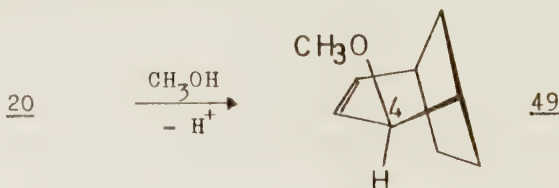


Das Amingemisch 33/34 wurde in absol. Methanol desaminiert; die Nitrosierung erfolgte mittels NaNO_2 und dem Gemisch zugesetzter konz. H_2SO_4 .



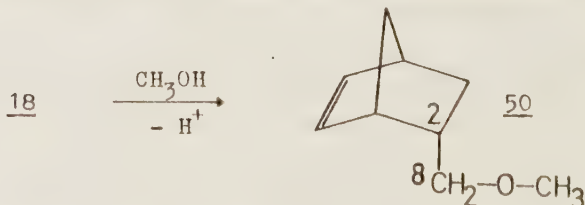
Durch präparative Gaschromatographie konnten als Reaktionsprodukte jeweils 4-exo-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-(2)-en 49 und [endo-2-Norborn-(5)-en-yl]dimethylether 50 isoliert werden.

49 ist das durch Wagner-Meerwein-Umlagerung entstandene Abfangprodukt des Allylsystems 20, das sich über die Reaktionsfolge 18→19→20 bildet (s. S. 10):



Die Abfangreaktion von 20 mit CH_3OH wurde bereits beschrieben, 20 jedoch auf anderem Weg erzeugt ⁵⁴). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren werden im Zusammenhang mit den Daten disubstituierter Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-Verbindungen diskutiert (s. S. 57).

50 ist das direkte Substitutionsprodukt des Carbeniumions 18:



Sein ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 4) weist große Ähnlichkeit mit denen von 39, 40 und 41 auf. Dort waren die Protonen an C-8 diastereotop in diastereomeren Verbindungen. In 50 sind sie diastereotop in einer enantiomeren Verbindung. Sie erscheinen deshalb als AB-Teil eines ABX-Spektrums (X = (C-2)-H) zentriert bei 2,92 ppm und 2,89 ppm

($^2J_{8,8} = 3$ Hz; $^3J_{2,8} = 2,2$ und $2,8$ Hz). Bei 5,91 und 5,76 ppm liegt das YABX-System der olefinischen Protonen ($^3J_{5,6} = 5,5$ Hz; $^3J_{4,5} = ^3J_{6,1} = 3,0$ Hz), wobei (C-6)-H bei niedrigem Feld erscheint. Das Multiplettsystem von (C-4)-H liegt bei 2,67, von (C-1)-H bei 2,76 und von (C-2)-H bei 2,25 ppm ($^3J_{1,2} = 4,5$ Hz). Das Achtliniensystem des exo-ständigen Protons an C-3 liegt zentriert bei 1,74 ppm, das des endo-ständigen Protons an C-3 bei höchstem Feld bei 0,48 ppm ($^2J_{3x,3n} = 11,0$ Hz, $^3J_{2,3x} = 9,0$ Hz, $^3J_{4,3x} = 3,6$ Hz; $^3J_{3n,2} = 6,5$ Hz, $^4J_{7n,3n} = 2,3$ Hz, $^3J_{3n,4} = 0$ Hz). Das AB-Spektrum der Protonen an C-7 liegt zentriert bei 1,35 und 1,20 ppm ($^2J_{7s,a} = 8,0$ Hz), wobei das zur Doppelbindung synständige Proton bei tieferem Feld als das antiständige erscheint (vgl. S. 18). Das Singlett der Methoxygruppe liegt bei 3,16 ppm.

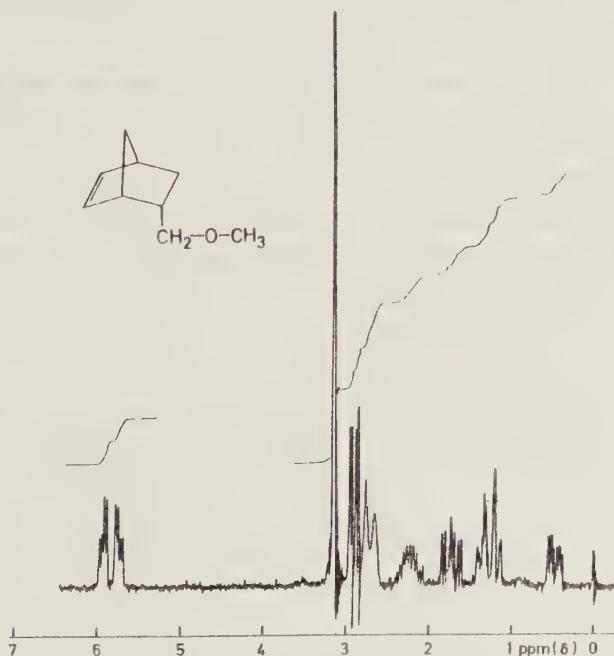


Abb. 4: 100 MHz-Spektrum von [endo-2-Norborn-(5)-en-yl]-dimethylether (CDCl₃, TMS)

Zum Vergleich sind die charakteristischen Protonenresonanzen des Amins 33, des Alkohols 29 und des Tosylats 30 in Tab. 6 zusammengestellt.

H an	<u>50</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>33</u>
C-5,C-6	5,91;5,76	6,08;5,92	6,00;5,65	5,96;5,76
C-1,C-4	2,76;2,67	2,92;2,76	2,85;2,85	2,78;2,69
C-2	2,25	2,23	2,30	2,00
C-3x	1,74	1,75	1,70	1,82
C-3n	0,48	0,46	0,42	0,50
C-7s,a	1,35;1,20	1,24;1,45	1,42;1,17	1,32
CH ₂	2,92;2,89	3,28;3,10	3,70;3,45	2,35;2,30

Tab. 6: Chemische Verschiebung in ppm (δ -Werte)

100 MHz, CDCl₃, TMS

50: $\delta(\text{OCH}_3) = 3,16$

29: $\delta(\text{OH}) = 4,35$, Lit.-Daten ⁵⁵⁾

30: $\delta(\text{Ar-H}) = 7,45$ (Zentrum des AA'BB'-Systems)

$\delta(\text{CH}_3) = 2,40$

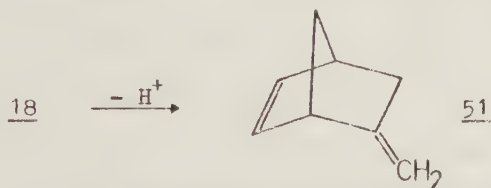
33: $\delta(\text{NH}_2) = 1,08$

Das ¹³C-Spektrum von 50 ist zusammen mit denen von 29, 30 und 33 in Tab. 3 (s. S. 22) beschrieben: seine Daten be-
weisen ebenfalls das Vorliegen einer endo-2-Norborn-(5)-
-en-yl-carbinyilverbindung.

49 und 50 stellen nicht die einzigen Produkte der Reaktionen
dar. In der Solvolysereaktion bilden sie 98 %, in der Des-
aminierungsreaktion ca. 90 % des Reaktionsgemisches. In
Tab. 7 sind die relativen Produktzusammensetzungen ange-
geben:

Tab. 7	Produktzusammen- setzung in % aus	
	<u>30</u>	<u>33</u> (+ <u>34</u>)
<u>49</u>	79	88
<u>50</u>	21	12

Von den durch weitere Carbeniumionreaktionen entstandenen Produkten konnte 2-Methylenborn-(5)-en 51 gaschromatographisch durch Vergleich mit der Retentionszeit einer authentischen Probe ⁵³⁾ nachgewiesen werden. 51 ist das durch β -Eliminierung des Protons an C-2 aus 18 entstandene Olefin:



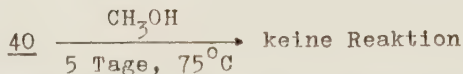
Der Nachweis von 51 soll zeigen, daß direkte Substitution und 1,2-Alkylwanderung der β -Eliminierung unter Olefinbildung bzw. Fragmentierung, der 1,2-Hydridverschiebung und der intramolekularen Addition den Rang ablaufen.

Während die Acetolysereaktion von 30 bzw. die in essigsaurem Medium durchgeführte Desaminierung von 33 ausschließlich unter Ringerweiterung verläuft ¹⁶⁾, tritt in den entsprechenden Methanolysereaktionen konkurrierende Substitution des Ions 18 durch das "äußere" Nucleophil ein. Dies kann mit der größeren Nucleophilie der CH_3OH - im Vergleich zur CH_3CO_2H -Molekel begründet werden. Die Olefinbildung stellt eine untergeordnete Nebenreaktion dar.

Es wurden insbesondere keine Produkte isoliert, die sich auf das nichtklassische Kation 18b (s. S. 14) zurückführen lassen. Während in 18a Ringerweiterung unter Wanderung der (C-2)-(C-3)-Bindung eintritt, ist für 18b Ringerweiterung unter Wanderung der (C-1)-(C-2)-Bindung denkbar; eine Diskussion dieser Wagner-Meerwein-Umlagerung ist in Lit. 25) gegeben.

6.2 Diazoniumkationenzerfall von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester 43 und Solvolyse von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethyl-estertosylat 40 und -triflat 41

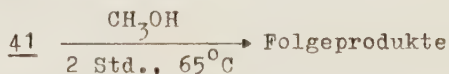
Das Tosylat 40 wurde in absol. Methanol unter Rückfluß erhitzt:



Die nach dem Aufarbeiten erhaltenen Rückstände wurden massen- und NMR-spektroskopisch untersucht und auch nicht die geringste Spur eines Umsetzungsproduktes gefunden:

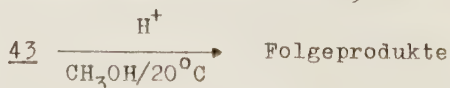
40 konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zur Tosylverbindung 40 kann das Triflat 41 in absol. Methanol als Lösungsmittel und Nucleophil glatt zur Reaktion gebracht werden:



(Eine Diskussion der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeiten von 40 und 41 findet sich in Kap. 7.1). Dem Reaktionsgemisch wurde Base (NaHCO_3) zugesetzt, um freiwerdende Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{-SO}_3\text{H}$ zu neutralisieren. Die saure Solvolyse führt nämlich zu einem schwer trennbaren Produktgemisch, das eine größere Zahl von Substanzen als das durch basische Solvolyse erhaltene enthält: offenbar schließen sich durch den Einfluß der starken Säure Reaktionen an, die unter thermodynamischer Kontrolle verlaufen; zu diesen zählen auch Equilibrierungsreaktionen, die von der endo- in die exo-Reihe führen (vgl. S. 21).

Der Diazoniumkationenzerfall von 43 wurde durch katalytische Mengen p-Toluolsulfonsäure TsOH in CH_3OH initiiert:



41 und 43 führen zu Produkten, deren Bildung durch Folge-reaktionen des Carbeniumions 24 erklärt werden kann. Ihre Trennung erfolgte durch präparative Gaschromatographie.

Es wurden Produkte isoliert, deren Entstehung durch

- a) Substitution durch das äußere Nucleophil
- b) β -Eliminierung unter Olefinbildung
- c) 1,2-Hydridverschiebung
- d) 1,2-Alkylwanderung unter Ring-erweiterung (Wagner-Meerwein-Umlagerung)

- e) β -Eliminierung unter Fragmentierung

erklärt werden kann. Die aus Solvolyse und Diazoniumkationenzerfall resultierenden Produktverteilungen sind in Tab. 8 angegeben.

Reaktions- typ	isolierte Verbindung	Produktzusammen- setzung in % aus	
		<u>41</u>	<u>43</u>
a	<u>52</u>	6	4
	<u>53</u>	1	2
b	<u>54</u>	1	5
	<u>55</u>	1	25
	<u>58</u>	1	4
	<u>59</u>	1	17
c	<u>63</u>	40	16
	<u>64</u>	41	17
	<u>67</u>	1	1
d	<u>71</u>	1	2
	<u>70</u>	3	3
	<u>72</u>	3	4

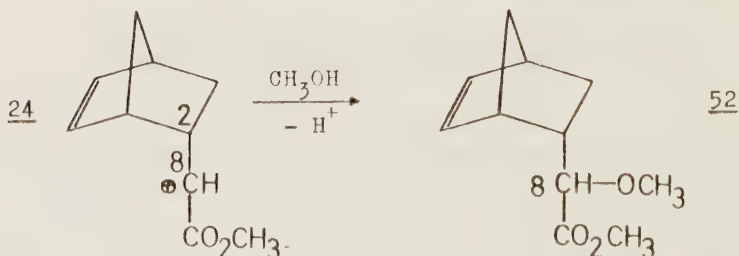
Tab. 8

Die isolierten Verbindungen bilden 99 % des jeweiligen Reaktionsgemisches.

In den Massenspektren wurden für die Verbindungen der Reaktionstypen a, c, d und e Molekülpeaks $M^+ = 196$ gefunden. Dies zeigt an, daß unter Abspaltung des Triflatrests aus 41 bzw. der Stickstoffgruppe aus 43 Addition des Nucleophils (CH_3OH) an das verbleibende Carbeniumion 24 oder ein zu 24 isomeres Carbeniumion ($M^+ = 165$) stattgefunden hat ($M^+(196) = 165 + 31$). Die Verbindungen des Reaktionstyps b weisen dagegen Molekülpeaks $M^+ = 164$ aus. Es hat also neben der Eliminierung der Abgangsgruppe Eliminierung eines Protons stattgefunden ($M^+(164) = 165 - 1$).

a) Substitution durch das äußere Nucleophil

Substitution von 24 durch das Lösungsmittel führt zum endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methoxyessigsäuremethylester 52:



Die isolierte Fraktion wurde nicht rein erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum wies jedoch die für endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester-Derivate charakteristischen Resonanzen auf: in Tab. 9 werden sie mit denen von 39, 40 und 41 verglichen. Da 24 chiral und zudem prochiral an C-8 ist, entsteht durch Angriff des Nucleophils auf das reaktive Zentrum ein endo-Diastereomerenpaar. Die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{2,8}$ beträgt wie in 39, 40 und 41 10,5 Hz.

Versuche, 52 über eine unabhängige Vergleichssynthese durch Veretherung des Hydroxyesters 39 darzustellen, gelangen nicht.

H an	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>52</u>	Aufspaltung
C-6,C-5	6,15;6,00	6,10;5,40	6,20;5,90	6,15;6,00	dd;dd
C-4,C-1	3,06;2,78	2,95;2,80	3,05;2,85	2,82;2,66	m;m
C-2	2,25	2,40	2,60	2,37	m
C-3x	1,70	1,70	1,80	1,92	ddd
C-3n	0,90	0,80	0,90	0,93	ddd
C-7s,a	1,44;1,20	1,45;1,20	1,40	1,42;1,20	d;d
C-8	3,50	4,05	4,40	3,12	d
CO ₂ CH ₃	3,70	3,60	3,75	3,72	s
OCH ₃	-	-	-	3,28	s
C-8	3,55	4,15	4,40	3,06	d
CO ₂ CH ₃	3,76	3,65	3,82	3,78	s
OCH ₃	-	-	-	3,25	s

Tab. 9: Chemische Verschiebung in ppm (δ -Werte) der endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester-Derivate 39, 40, 52 (bei 100 MHz) und 41 (bei 60 MHz); CDCl₃, TMS

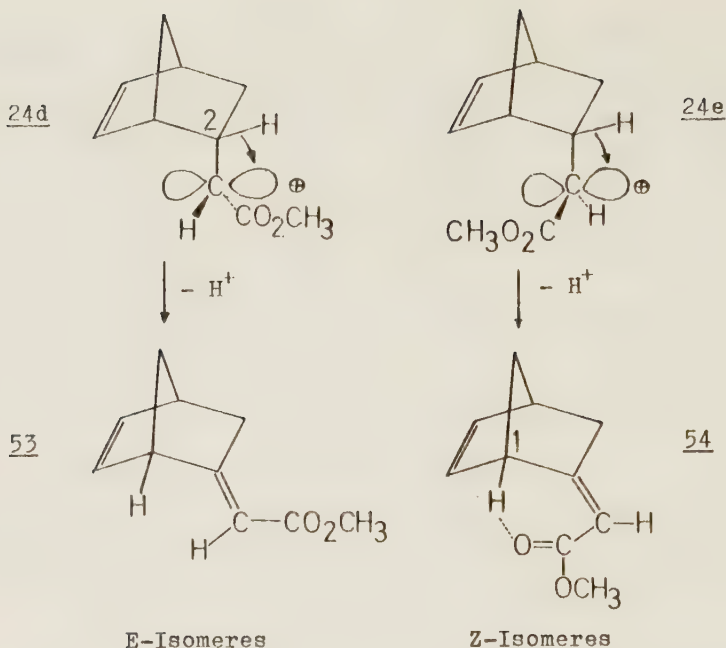
39: durch Spinentkopplung: (C-5)-H bei tieferem Feld als (C-6)-H, (C-1)-H bei tieferem Feld als (C-4)-H

40: δ (Ar-H): 7,55 (Zentrum des AA'RB'-Systems)
 δ (CH₃): 2,46

b) β -Eliminierung unter Olefinbildung

Durch β -Eliminierung des Protons an C-2 in 24 entstehen die isomeren (E)- und (Z)-2-Norborn-(5)-en-yliden-essigsäuremethylester 53 und 54.

Im Übergangszustand der Reaktion ist das p-Orbital des reaktiven Zentrums parallel zur (C-2)-H-Bindung ausgerichtet. Da die Möglichkeit der Bildung zweier konformationsisomerer Carbeniumionen 24d und 24e besteht, werden nach der Eliminierung zwei isomere Olefine erhalten (24d→53, 24e→54).



In ihren 1H -NMR-Spektren ⁵⁶⁾ (s. Tab. 10) unterscheiden sie sich durch die unterschiedliche chemische Verschiebung des Brückenkopfprotons an C-1: im Gegensatz zum E-wird im Z-Iso-
meren dieses Proton durch den Anisotropieeffekt des Carbonyl-
sauerstoffatoms entschirmt und seine Resonanz nach tieferem
Feld verschoben.

H an	<u>53</u>	<u>54</u>
C-5;C-6	6,15	6,10
C-1	<u>3,25</u>	<u>4,53</u>
C-4	3,03	2,96
=C-H	5,82	5,54
C-3n,x	} 2,80 - 1,30	} 2,60 - 1,35
C-7s,a		
OCH ₃	3,56	3,60

Tab. 10: δ -Werte in ppm; 60 MHz, $CDCl_3$, TMS

c) 1,2-Hydridverschiebung

Abb. 5 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 55:

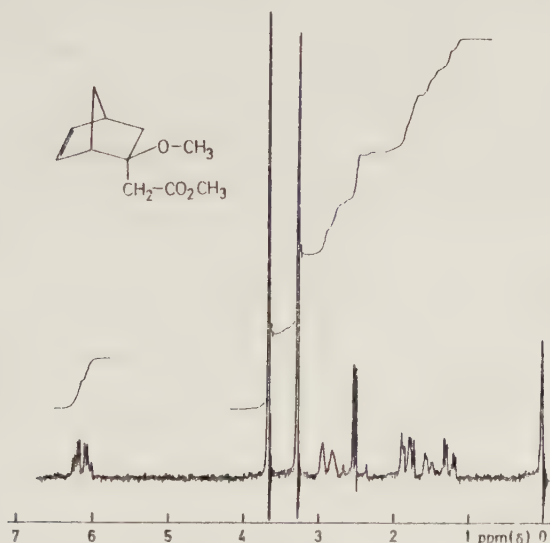
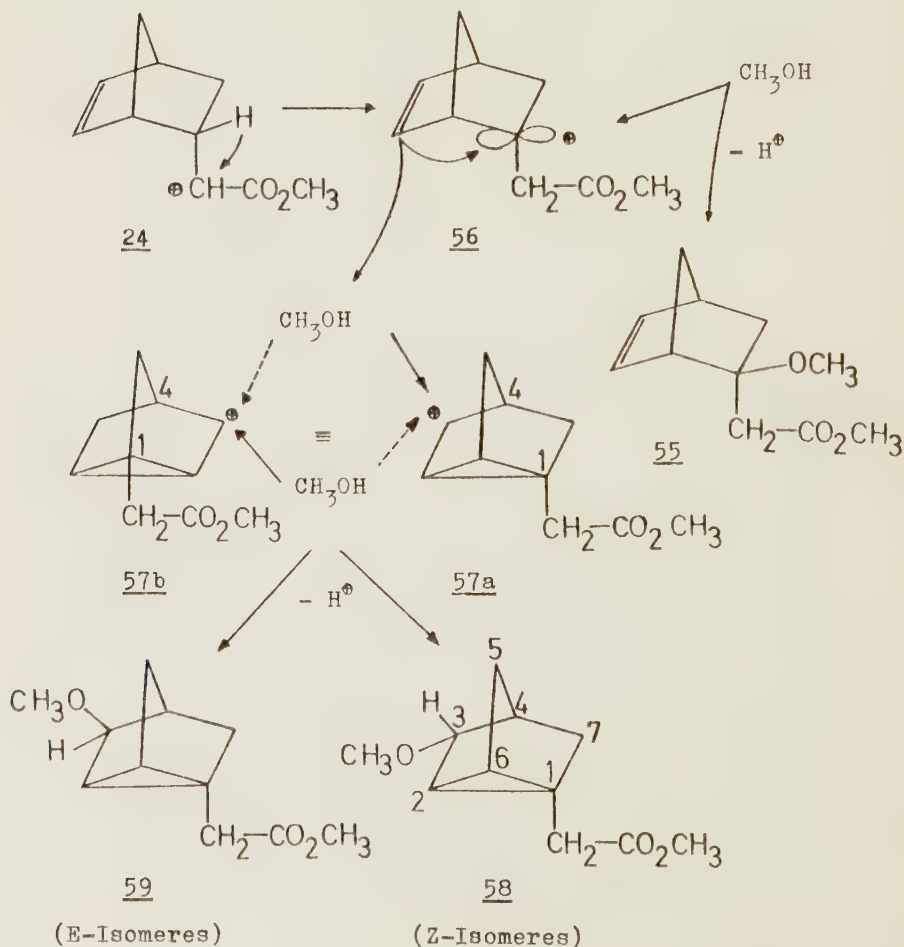


Abb. 5: 100 MHz-Spektrum von exo-2-Methoxy-endo-2-Norborn-(5)-en-yl-essigsäuremethylester (CDCl_3 , TMS)

Mit dem Auftreten einer zweiten Methoxygruppe bei 3,28 neben der Estergruppe bei 3,75 ppm ist bewiesen, daß Addition des Nucleophils (CH_3OH) an ein aus 24 gebildetes Folgearcarbeniumion eingetreten sein muß. Das Spektrum weist etwa im Vergleich zu dem des Ethers 50 (Abb. 4) die typischen Kennzeichen des Norbornensystems auf: zwischen 6,28 und 6,00 ppm liegt das AB-System der olefinischen Protonen, das durch Kopplung mit Brückenkopfprotonen bei 2,95 und 2,83 ppm zum Achtliniensystem vom XABY-Typ aufgespalten wird. Erscheinen für 50 diastereotope Protonen einer CH_2 -Gruppe als AB-Teil eines ARX-Systems, so ist für 55 zentriert bei 2,56 und 2,48 ppm das AB-Spektrum ($^2J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$)

einer isolierten CH_2 -Gruppe zu erkennen. Diese besitzt chemisch nichtäquivalente Protonen und ist zu einer CO -Gruppe α -ständig. Ein zu 50 äquivalentes Multiplettsystem für das exo -ständige Proton an C-2 fehlt völlig: diese Position muß durch das addierte Nucleophil besetzt sein. 24 muß sich demzufolge unter 1,2-Hydridverschiebung in das isomere Carbeniumion 56 umgelagert haben: dessen reaktives Zentrum an C-2 wird dann durch Addition des Nucleophils abgesättigt (Schema 5):



Schema 5

Bei höchstem Feld (1,30 ppm) liegt das Teilspektrum eines AB-Spektrums ($^2J_{3n,3x} = 12,2$ Hz) des endo-ständigen Protons an C-3; durch Kopplung mit dem zur Doppelbindung syn-ständigen Proton an C-7 wird es zu einem Vierliniensystem aufgespaltet ($^4J_{7s,3n} = 3,0$ Hz). Das Teilspektrum des AB-Systems, das vom exo-ständigen Proton an C-3 (1,75 ppm) herrührt, wird von dem des anti-ständigen an C-7 überlagert. Das Teilspektrum von (C-7)-s erscheint bei 1,55 ppm ($^2J_{7s,a} = 10,0$ Hz). Eine exakte Zuordnung der Resonanzen der Brückenkopf- und damit der olefinischen Protonen war nicht möglich ($^3J_{1,7s,a} = ^3J_{4,7s,a} = 1,9$ Hz; $^3J_{4,5} = ^3J_{1,6} = 3,5$ Hz; AB-Kopplungskonstante der olefinischen Protonen: $^3J_{5,6} = 6,0$ Hz).

Die Interpretation des 1H -NMR-Spektrums von 55 stimmt mit der für disubstituierte exo,endo-2-Norborn-(5)-en-Verbindungen gegebenen überein ⁵⁷⁾.

Der Reaktionsschritt 24→56 führt vom Problem eines endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbinylikations auf das eines substituierten Dehydronorbornylkations. Bekanntlich kann dieses intramolekular auf dem π -Weg reagieren, wobei der Zugang zum Nortricyclansystem ⁵⁸⁾ eröffnet wird. Deshalb war auch im Falle des Ions 56 mit der Addition der Doppelbindung an das reaktive Zentrum unter Bildung des Nortricyclylkations 57 zu rechnen (Schema 5).

Es wurden zwei Verbindungen isoliert, deren einander ähnliche PMR-Spektren (Abb. 6 und 7) keine olefinischen Protonen besitzen. Das Auftreten eines zweiten Methoxysignals beweist, daß Addition des Nucleophils stattgefunden haben muß. Es sind isolierte CH_2 -Gruppen sichtbar, die zu einer CO-Gruppe α -ständig sind: dies läßt das durch 1,2-Hydridwanderung entstandene Ion 56 als Vorstufe vermuten. Schließlich läßt das Fehlen olefinischer Protonen darauf schließen, daß Reaktion auf dem π -Weg unter Bildung von 57 eingetreten ist. Das reaktive Zentrum in 57 kann vom Nucleophil von der "Ober- und Unterseite" angegriffen werden, wobei (E)-

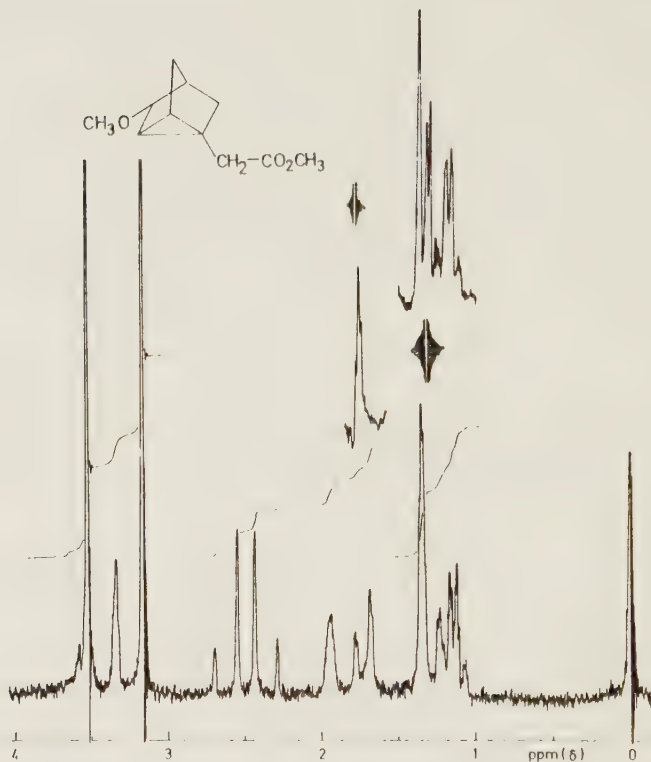


Abb. 6: 100 MHz-Spektrum von (Z)-3-Methoxy-
-nortricyclyl-1-essigsäuremethylester
(CDCl₃, TMS)

und (Z)-3-Methoxy-nortricyclyl-1-essigsäuremethylester 59 und 58 entstehen. Der das Norbornensystem charakterisierende endo- und exo-Begriff ist für das Nortricyclan-system vollkommen bedeutungslos, da jede endo-Position durch Rotation um eine durch C-4 und dem Mittelpunkt des Cyclopropanrings verlaufende Achse in eine exo-Position umgewandelt werden kann ⁵⁹⁾ (57a ist deshalb vollkommen identisch mit 57b). Deshalb können die zur Interpretation der ¹H-NMR-Spektren von Norbornenverbindungen verwendeten

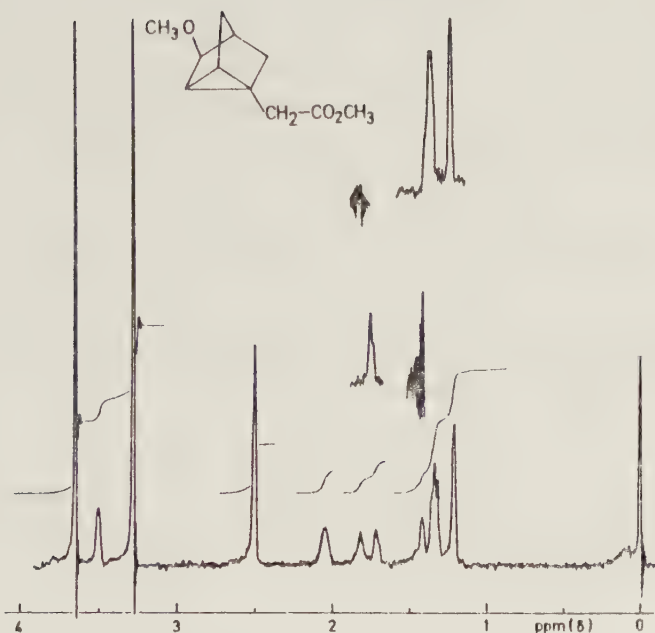
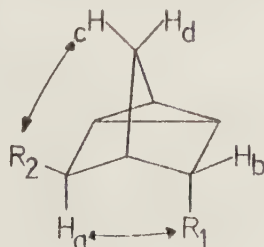
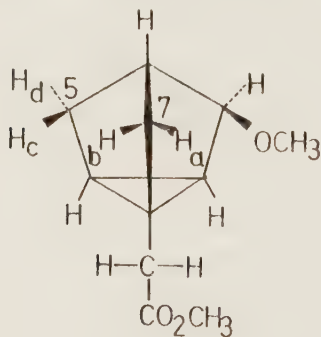


Abb. 7: 100 MHz-Spektrum von (E)-3-Methoxy-
-nortricyclyl-1-essigsäuremethylester
 CDCl_3 , TMS

Regeln nicht auf das Nortricyclansystem übertragen werden. Wie durch Untersuchungen an 3,5-disubstituierten Nortricyclanverbindungen bekannt ist, wird das Protonenresonanzspektrum durch eine Regel gekennzeichnet ⁵⁹⁾:

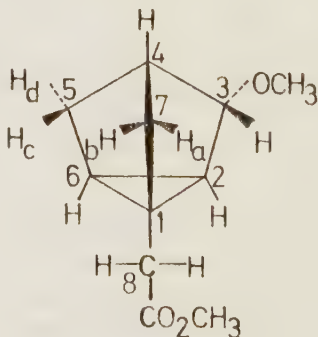


Durch den Einfluß der Substituenten R_1 und R_2 erfahren die Resonanzen von H_a und H_c im Vergleich zu denen von H_b und H_d eine paramagnetische Tieffeldverschiebung. Übertragen auf 58 und 59 bedeutet dies, daß die Brückenprotonen an C-7 und C-5 durch den Einfluß des Substituenten an C-3 unterscheidbar sein müssen. In beiden Spektren erscheint ungefähr zwischen 1,80 und 1,20 ppm das AB-Spektrum zweier nichtäquivalenter Protonen, wobei das bei hohem Feld liegende Dublett teilweise überdeckt ist: wird dort eingestrahlt, so wird das bei tiefem Feld liegende Dublett zu einem breiten Singlett vereinfacht. Die große Kopplungskonstante (~ 10 Hz) beweist, daß diese Protonen geminal gebunden sein müssen. Umgekehrt führt Einstrahlung bei ca. 1,70 ppm zur Vereinfachung des Signals bei hohem Feld. Diese Protonen sind deshalb im Z-Isomeren 58 an C-7, im E-Isomeren 59 an C-5 gebunden. Um diesen Befund zu verdeutlichen, sind 58 und 59 als Lippincott-Modelle ⁶⁰⁾ dargestellt:



58

Z-Isomeres



59

E-Isomeres

In 58 erscheinen (C-5)- $H_{d,c}$, in 59 (C-7)- $H_{a,b}$ als breite Singletts. Das Signal des Brückenkopfprotons an C-4 erscheint im Vergleich zu denen der Protonen an C-5 und C-7 gemäß seiner Brückenkopfnatur bei tiefem Feld. Die Protonen

an C-2 und C-6 nehmen eine Mittelstellung zwischen Brückenkopf- und Cyclopropannatur ein: ihre Resonanzen liegen zwischen 1,2 und 1,4 ppm.

Ein wesentlicher Unterschied besteht im Aufspaltungsmuster der CH₂-Gruppe des Essigsäurerests. In einer der Verbindungen müssen diese Protonen chemisch nichtäquivalent sein, da sie als AB-Spektrum erscheinen (Abb. 6); Abb. 7 zeigt ein Singlett. Wie man an den Lippincott-Modellen zeigen kann, ist die Beeinflussung der CH₂-Gruppe durch den Z-ständigen Methoxysubstituenten in 58 größer als durch den E-ständigen Methoxysubstituenten in 59. In 58 werden deshalb die CH₂-Protonen unterscheidbar; für sie ist ein AB-Spektrum zu erwarten. Die Kopplungskonstante beträgt 15,5 Hz. In den Spektren der 1-Methyl-3-Nortricyclanole erscheint im Z-Isomeren das Signal der Methylgruppe bei höherem Feld als im E-Isomeren: dies wurde ebenfalls auf den Anisotropieeffekt der Hydroxylgruppe zurückgeführt, der im Z-Isomeren ausgeprägter als im E-Isomeren sein sollte ⁶¹).

δ in ppm	<u>58</u>	<u>59</u>
H ₂	1,39	1,33
H ₃	3,44	3,50
H ₄	1,95	2,05
H _{5c}	1,19	<u>1,42</u>
H _{5d}	1,19	<u>1,84</u>
H ₆	1,39	1,33
H _{7a}	<u>1,78</u>	1,23
H _{7b}	<u>1,24</u>	1,23
H ₈	<u>2,66</u>	<u>2,52</u>
	<u>2,45</u>	
OCH ₃	3,28	3,28
CO ₂ CH ₃	3,65	3,65

J in Hz	<u>58</u>	<u>59</u>
J _{5,5}	-	10,3
J _{7,7}	10,3	-
J _{8,8}	<u>15,5</u>	<u>0</u>
J _{4,5}	1,5	1,5
J _{4,7}	2,0	2,0
J _{4,3}	1	1
J _{4,6;4,2}	1	1
J _{3,7}	-	1

Tab. 12

Tab. 11

Tab. 11, 12: ¹H-NMR-Daten der Nortricyclanderivate 58 u. 59, 100 MHz, CDCl₃, TMS

58 und 59 sollten auch in ihren ^{13}C -Daten unterscheidbar sein. Es ist besonders zu erwarten, daß in Abhängigkeit der Orientierung der Methoxygruppe an C-3 im E-Isomeren C-5 relativ zu C-7 und im Z-Isomeren C-7 relativ zu C-5 eine diamagnetische Hochfeldverschiebung (γ -Effekt) erfolgt. Das C-Atom der Methylengruppe des Essigesterrests sollte im Z-Isomeren ebenfalls bei höherem Feld absorbieren als im E-Isomeren. Zuordnungen auf der Basis selektiver Spinentkopplung konnten jedoch nicht getroffen werden. Es ist jedoch bekannt, daß diese Effekte im Nortricyclansystem wegen der betreffenden Abstände ($>4 \text{ \AA}$) im Vergleich zu denen im Norbornansystem ($<3 \text{ \AA}$) klein sind ⁶²⁾. Die Daten (s. Tab. 13) zeigen jedoch, daß 58 und 59 strukturell eng verwandte Verbindungen sind.

	<u>58</u>	<u>59</u>
C-1	21,1	22,5
C-2	20,3	20,4
C-6	19,6	17,8
CH ₂	35,2	34,3
	33,5	35,7
	31,3	30,5
C-3	86,5	85,7
C-4	34,5	34,3
CO		172,9
OCH ₃ (Ester)	51,4	51,4
OCH ₃ (Ether)	56,4	56,5

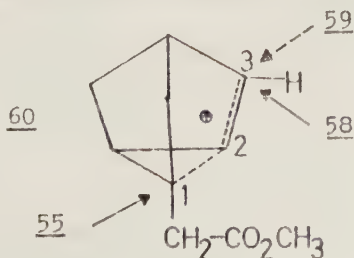
Tab. 13: ^{13}C -Daten der Nortricyclanderivate 58 und 59, δ in ppm relativ zu TMS, CDCl_3

(Für 58 war wegen der geringen Substanzmenge eine Interpretation des "off resonance"-Spektrums nur im Vergleich zu

dem des E-Isomeren 59 und der in Lit. 62) gegebenen Daten möglich). Sie besitzen drei Methylengruppen (C-5, C-7, -C-CO-) und vier tertiäre C-Atome. Wegen des α -Effekts der Methoxygruppe absorbiert C-3 bei niedrigerem Feld als C-4 und dieses bei niedrigerem Feld als die Cyclopropan-C-Atome C-1,-2 und -6, von denen C-1 als quartäres C-Atom vorliegt. Wegen des β -Effekts der Methoxygruppe absorbiert C-2 bei niedrigerem Feld als C-6. Macht man die Annahme, daß β - und α -Effekte der Methylengruppe des Essigesterrests auf die C-Atome des Cyclopropanrings in beiden Isomeren gleich sind, dann müssen die Unterschiede in der chemischen Verschiebung ($\delta_{58}^C - \delta_{59}^C$) von C-1 und C-6 durch den Einfluß der Methoxygruppe an C-3 hervorgerufen werden: die C-1-Resonanz kann nur im Z- relativ zum E-Isomeren ($\Delta\delta = - 1,4$ ppm) und die C-6-Resonanz nur im E- relativ zum Z-Isomeren ($\Delta\delta = 1,8$ ppm) eine diamagnetische Hochfeldverschiebung erfahren.

Für die Reaktion des unsubstituierten Norbornenylkations zum Nortricyclylkation ist eine MINDO-Studie durchgeführt worden ⁶³⁾: demzufolge wird die tricyclische Struktur im Vergleich zur bicyclischen um ca. 50 kJ/Mol stabilisiert; es wird angenommen, daß die Reaktion keinerlei Aktivierungsenergie bedarf.

Auf dieser Grundlage kann die Bildung von 55, 58 und 59 über das nichtklassische Kation 60 erklärt werden:



Angriff des Nucleophils an C-3 führt zu 58 und 59 und an C-1 rückseitig zur austretenden (C-1)-(C-2)-Bindung zu 55.

d) 1,2-Alkylwanderung unter Ringerweiterung (Wagner-Meerwein-Umlagerung)

Abb. 8,9 und 10 zeigen ^1H -NMR-Spektren, deren olefinische Protonenresonanzen ein für exo-3-substituierte Bicyclo-[3.2.1]oct-(2)-en-Verbindungen charakteristisches Aufspaltungsmuster ⁶⁴⁾ aufweisen. Dieses ist in Abb. 8 in vierfacher Dehnung gezeigt.

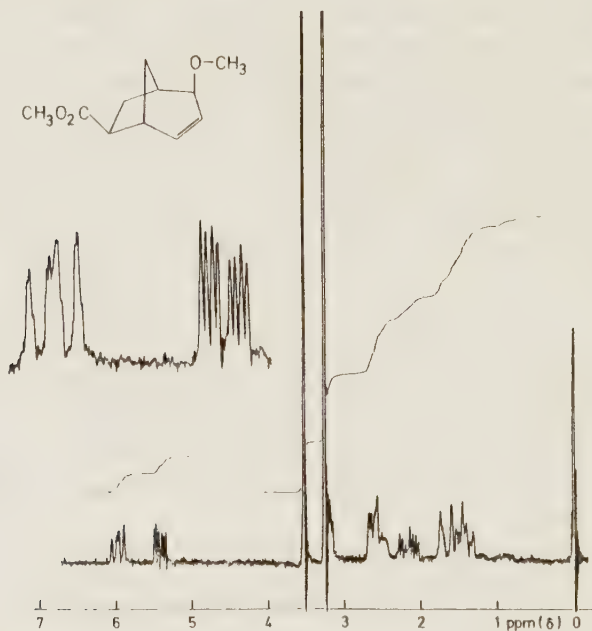


Abb. 8: 100 MHz-Spektrum von 4-exo-Methoxy-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-7-exo-carbonsäuremethylester 64
(CDCl₃, TMS)

Der Grundtyp stellt ein von den Vinylprotonen gebildetes AB-Spektrum dar. Die zwei Linien des AB-Teilspektrums des bei höherem Feld liegenden Protons an C-3 (Nummerierung s. Schema 6) werden durch Vinyl-Allyl-Kopplung mit (C-4)-H

($^3J_{3,4}$) und Vinyl-Homoallyl-Kopplung mit dem Brückenkopfproton an C-5 ($^4J_{3,5}$) zu einem Oktett vervierfacht. Die im Vergleich zu (C-3)-H verbreiterten Linien von (C-2)-H enthalten neben der großen vicinalen Kopplung ($^3J_{2,3}$) die Vinyl-Allyl-Kopplung mit dem Brückenkopfproton an C-1 ($^3J_{1,2}$), eine Vinyl-Homoallyl-Kopplung mit dem zur Doppelbindung antiständigen Proton an C-8 ($^4J_{2,8a}$) und die Vinyl-Allyl-Kopplung mit dem Proton an C-4 ($^4J_{2,4}$). Die (C-2)-(C-8a)-H- und (C-3)-(C-5)-H-Kopplungen sind Fernkopplungen vom W-Typ.

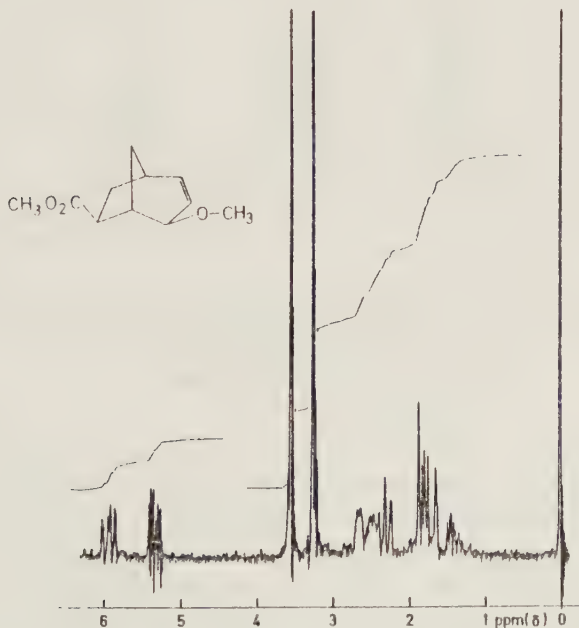


Abb. 9: 100 MHz-Spektrum von 4-exo-Methoxy-
-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-6-exo-
carbonsäuremethylester 63
(CDCl₃, TMS)

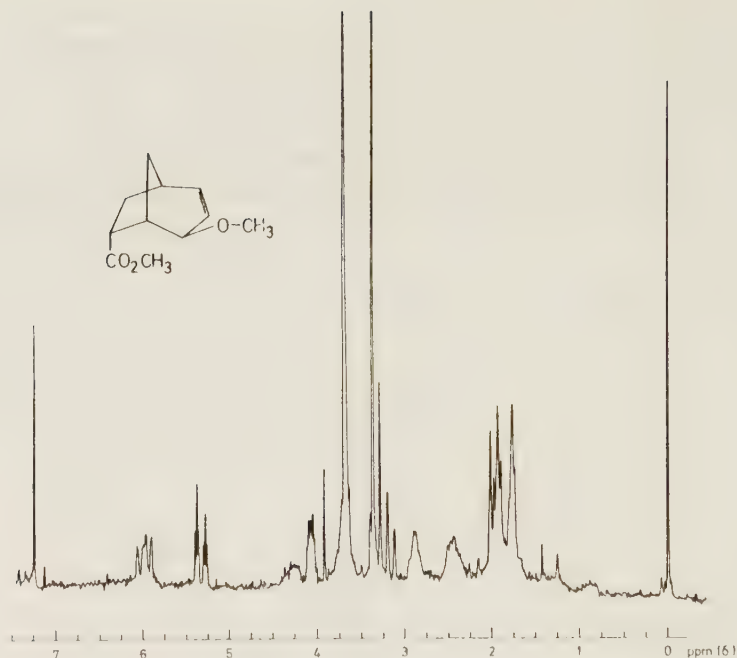


Abb. 10: 100 MHz-PFT-Spektrum von 4-exo-Methoxy-
-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-6-endo-carbon-
säuremethylester 67
(CDCl₃, TMS)

Deshalb muß analog zum unsubstituierten Carbeniumion 18 Ringerweiterung eingetreten sein (s. S. 10 u. 32). Das ¹H-NMR-Spektrum des dort entstandenen Ringerweiterungs-Produkts 49 ist zum Vergleich in Abb. 11 gezeigt.

Im substituierten Carboxyion 24 sind Konformationen möglich, in denen die Estergruppe anti-ständig (24a) und syn-ständig (24c) zum Ringsystem steht (s. Schema 6). Diese Ionen führen deshalb zu stellungsisomeren Verbindungen: durch orbitalkontrollierte 1,2-Alkylwanderungen der (C-2)-(C-3)- bzw. (C-1)-(C-8)-Bindung entsteht aus 24a über das ringerweiterte Ion 61 das Allylsystem 62, aus 24c über 65

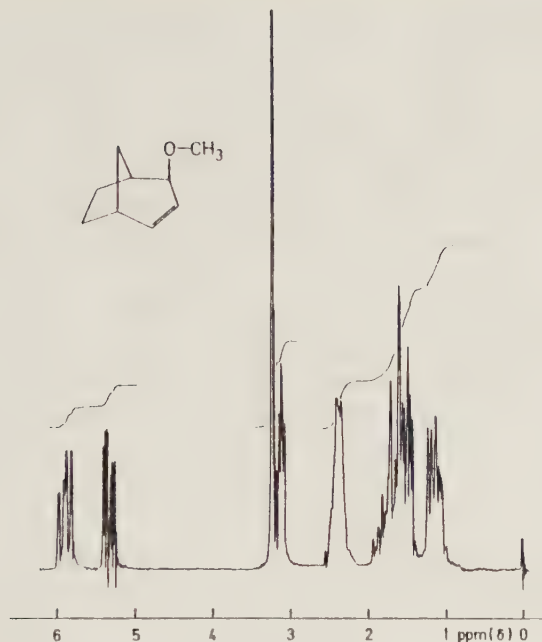
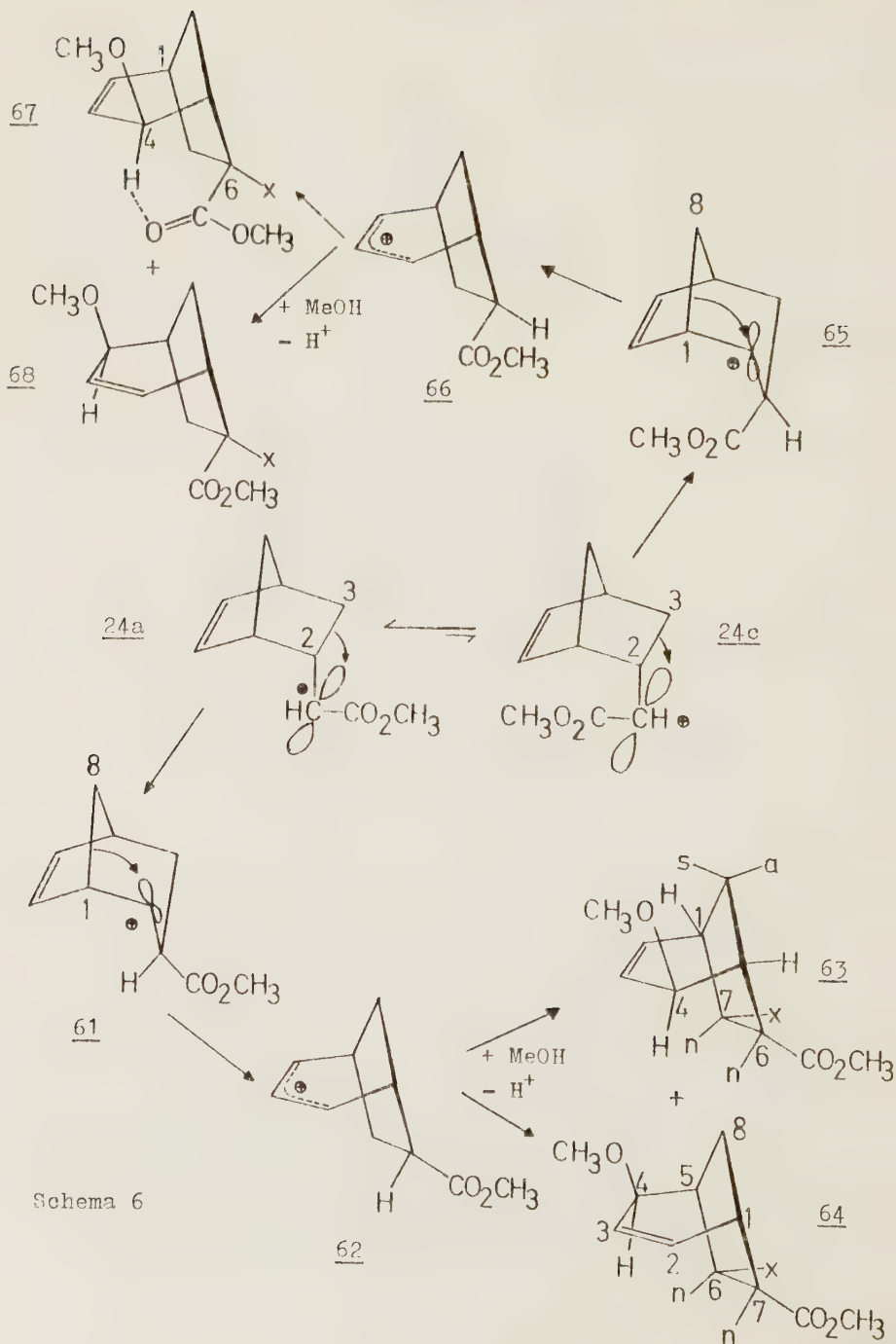


Abb. 11: 100 MHz-Spektrum von 4-exo-Methoxy-
-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en 49
(CDCl₃, TMS)

das Allylsystem 66. Der Angriff des Nucleophils an den Enden des Allylsystems von der exo-Seite führt dann zu den isomeren Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-Verbindungen 63, 64, 67 und 68. Von diesen konnten drei isoliert werden. Durch Spinentkopplungsexperimente können die Protonen an dem von C-1 bis C-5 gebildetem Cyclohexenhalbsessel eindeutig zugeordnet werden. Protonen am α -C-Atom zu Carbonylgruppen absorbieren erfahrungsgemäß bei größeren δ -Werten als 2 ppm; deshalb kann das Proton der Substitutionsstelle in der Ethanobrücke (C-6 oder C-7) ebenfalls identifiziert werden. Die Zuordnung der CH₂-Gruppen sowie die Ermittlung der Stereochemie anhand der spektroskopischen Daten sind schwierig.



Vom reaktionsmechanistischen Standpunkt aus ist zu erwarten, daß die Bildung von 24c wegen elektrostatischer Abstoßungskräfte zwischen Estergruppe und Ringsystem höhere Aktivierungsenergie als die von 24a erfordert. Da zwei der Bicyclooctenverbindungen in mengenmäßig wesentlich größerem Anteil als die dritte entstanden, ist anzunehmen, daß diese 63 und 64 mit der exo-Anordnung der Estergruppe darstellen (Abb. 8 u. 9); Abb. 10 repräsentiert dann entweder 68 oder 67.

Wesentliche Unterschiede in den PMR-Spektren von 63 und 64 treten im Bereich zwischen 2 und 3 ppm auf. In einer der Verbindungen erfährt neben den Brückenkopfprotonen an C-1 und C-5 und dem Proton der Substitutionsstelle an C-6 oder C-7 ein weiteres Proton eine Tieffeldverschiebung (Abb. 8: Multiplettsystem bei 2,20 ppm). Da dieses Multiplettsystem eine große geminale Kopplung $^2J = 13,0$ Hz enthält, muß dieses Proton einer CH_2 -Gruppe angehören: möglich ist die an C-6 in 64 bzw. C-7 in 63 (die Protonen an C-8 sind dagegen abgeschirmt). Eine Deutung wurde unter der Annahme vorgenommen, daß sich bedingt durch die Molekülgeometrie Anisotropieeffekte der Doppelbindung auf die C-6-Position stärker auswirken als auf die C-7-Position. Werden die für das Norbornensystem gültigen Regeln (s. S. 16) angewendet, nach denen exo-ständige im Vergleich zu endo-ständigen Protonen entschirmt werden, muß dieses Multiplettsystem dem exo-ständigen Proton an C-6 der Verbindung 64 zugeordnet werden; in 63 ist diese Position durch die Estergruppe besetzt. Gemäß dieser Interpretation ist das endo-Proton des zur Estergruppe α -ständigen C-Atoms in 63 im Vergleich zu 64 abgeschirmt; es wird um ca. 0,20 ppm nach höherem Feld verschoben. Die Resonanz des Protons von C-4 wird teilweise vom Signal der Ethergruppe überdeckt. Die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{4,5} \sim 3$ Hz zeigt an, daß es die endo-Konfiguration besitzt. Da vicinale Kopplungskonstanten winkelabhängig sind, ist für die exo-Anordnung ein größerer Wert zu erwarten ⁶⁴). Der stereospezifische Angriff eines

Nucleophils von der exo-Seite an Allylsysteme des Typs 20, 62 und 66 ist mit der bevorzugten Ausbildung einer quasi-axialen Bindung zum eintretenden Substituenten im von C-1,-2,-3,-4,-5,-8 gebildeten Cyclohexenhalbsessel begründet worden ⁶⁴).

Abb. 10 zeigt, daß das allylische Proton an C-4 ($\delta = 4,15$ ppm) in 67 eine im Vergleich zu dem in 64 und 63 starke Tieffeldverschiebung erfährt. Diese kann über einen Anisotropieeffekt der Estergruppe erklärt werden: das allylische Proton kann nur dann in den Entschirmungsbereich der Carbonylgruppe gelangen, wenn diese an C-6 lokalisiert ist und ebenso wie (C-4)-H endo-ständig zur Methanobrücke steht; dies ist für 67, nicht aber für 68 der Fall. Ein analoger Effekt wurde für die Ester 53 und 54 diskutiert (s. S. 40). Die Resonanz bei $\sim 3,10$ ppm ist wahrscheinlich dem zur Estergruppe α -ständigen H-Atom zuzuordnen. Verglichen mit 63 und 64 bedeutet dies eine durch die exo-Position an C-6 bedingte Entschirmung. Das für das olefinische Proton an C-3 zu erwartende Dublett von Quartetts entartet zu einem Dublett von Tripletts, da $J_{3,4} = J_{3,5}$ ist. (Die Signale bei 4,25, 3,90, 1,45 und 1,25 ppm werden wahrscheinlich durch Verunreinigung der isolierten Fraktion mit der zur gas-chromatographischen Trennung verwendeten Phase hervorgerufen).

Die zweifelsohne ebenfalls entstandene Verbindung 68 konnte nicht isoliert werden.

Die ¹H-NMR-Daten der Bicycloocten-Verbindungen 49, 63, 64 und 67 sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengestellt.

H an	<u>49</u>	<u>63</u>	<u>64</u>	<u>67</u>
C-1	} 2,40	2,48	} 2,60	} 2,90; 2,45
C-5		2,67		
C-2	5,90	5,90	5,95	6,00
C-3	5,35	5,35	5,40	5,35
C-4	3,15	3,23	3,18	4,15
C-6n	} 2,0 ⋮ 1,0	2,30	} 2,15	} -
C-6x		-		
C-7n		1,90	2,50	} 2,00 ⋮ 1,60
C-7x		⋮	-	
C-8s		1,60	1,80	
C-8a		1,35	1,30	
CO ₂ CH ₃	-	3,54	3,54	3,70
OCH ₃	3,22	3,25	3,25	3,36

Tab. 14: ¹H-NMR-Daten der Bicycloocten-
Verbindungen 49⁵⁴⁾, 63, 64
und 67
100 MHz, CDCl₃, TMS; δ in ppm

J in Hz	<u>49</u>	<u>63</u>	<u>64</u>	<u>67</u>
³ J _{2,3}	9,5	9,8	9,8	9,5
³ J _{2,1}	6,0	6,2	6,0	6,5
⁴ J _{2,4}	0,5	0,5	0,5	
⁴ J _{2,8}	1,2	1,2	1,2	1,5
³ J _{3,4}	4,0	4,0	4,0	2
⁴ J _{3,5}	} 2	1,8	} 1,8	2
⁴ J _{3,1}		0		0
³ J _{4,5}	3,0	3,0	2,8	
³ J _{1,8}	} 3,0	4,0	} 3,0	
³ J _{5,8}		5,6		
² J _{8,8}	10,0	11,5	12,0	

Tab. 15: Kopplungskonstanten

Zu Tab. 15: in 49 und 64 sind $^4J_{3,5}$ und $^4J_{3,1}$ nicht unterscheidbar; nach Lit. 64) gilt jedoch für Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-Verbindungen:

$$\begin{aligned} &^4J_{3,1} = 0 \text{ Hz} \\ \underline{63}: &^3J_{6,7} = 8,0 \text{ Hz} \\ \underline{64}: &^3J_{6,7} = 8,0 \text{ Hz}, \quad ^2J_{6,6} = 13,0 \text{ Hz} \\ &^3J_{6,8} = 3,5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

In den ^{13}C -Spektren war insbesondere durch den durch 1,4-Wechselwirkung hervorgerufenen abschirmenden γ -Effekt eine diamagnetische Hochfeldverschiebung des C-8-Atoms in 63 und 64 im Vergleich zu 49 dann zu erwarten, wenn die Estergruppe der Ethanoorücke eine *exo*-Position einnimmt. Bekanntlich kann dieser Effekt im Norbornangerüst zur Unterscheidung zwischen *exo*- und *endo*-Substitution herangezogen werden (vgl. S. 16). Durch selektive Spinentkopplung konnten jedoch nur die olefinischen C-2- und C-3-Atome und das C-4-Atom zugeordnet sowie anhand der off-resonance-Spektren zwischen tertiären und sekundären C-Atomen unterschieden werden. Die Daten sind in Tab. 16 und 17 angegeben.

	<u>49</u>	<u>63</u>	<u>64</u>
C-2	138,2	138,2	136,9
C-3	123,4	123,1	124,5
C-4	81,2	80,1	80,4
C=O	-	176,8	175,8
CH ₂ O (Ester)	-	51,8	51,8
CH ₂ O (Ether)	56,3	56,5	56,5

Tab. 16: ^{13}C -Daten der Bicyclo-octen-Verbindungen 49,
63 und 64
 δ in ppm von TMS, CDCl_3

Zu Tab. 16: <u>49</u> : 35,8; 36,1	C-1,-5
31,5; 24,9; 31,3	C-6,-7,-8
<u>63</u> : 36,6; 30,3	C-7,-8
36,1; 41,0; 43,5	C-1,-5,-6
<u>64</u> : 29,7; 29,3	C-6,-8
36,4; 39,6; 48,5	C-1,-5,-7

$^1J_{C,H}$	<u>49</u>	<u>63</u>	<u>64</u>
$^1J_{C-2,H}$	158,2	162,2	162,9
$^1J_{C-3,H}$	160,7	161,6	161,7
$^1J_{C-4,H}$	144,5		

Tab. 17: Kopplungskonstanten in Hz
(Fehlergrenze: $\pm 0,61$ Hz)

Die Resonanzen für die sp^2 -hybridisierten C-Atome stimmen sehr gut mit denen für 3-Alkyl-substituierte Cyclohexenverbindungen überein ⁶⁵⁾. C-2 wird im Vergleich zu C-3 durch den durch die Substitution am Brückenkopfatom C-1 bewirkten β -Effekt entschirmt.

e) β -Eliminierung unter Fragmentierung

Neben den Verbindungen 53 und 54 wurden drei weitere Verbindungen isoliert, deren Carbonylfrequenz ebenfalls bei 1725 cm^{-1} liegt. Dies zeigt an, daß sie ebenso wie 53 und 54 als Strukturelement das eines α,β -ungesättigten Esters enthalten. Die PMR-Spektren (Abb. 12, 13, 14) weisen vier olefinische Protonen auf, von denen zwei transständig gebunden sein müssen, wie die Kopplungskonstante ($J_{AB} \sim 16\text{ Hz}$) beweist. Dieser Befund kann nur mit der in Schema 7 dargestellten Fragmentierungsreaktion in Einklang gebracht werden.

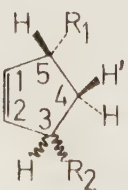
Absättigung des reaktiven Zentrums in 24b mit dem Elektronen-

paar der (C-1)-(C-2)-Bindung führt zum Allylsystem 69, das vom Nucleophil an beiden Enden angegriffen werden kann. Die Substitution kann sowohl trans- als auch cis-ständig zum Crotonsäurerest erfolgen. Im ersteren Fall entstehen (E)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl-trans-crotonsäuremethylester 70 und (E)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-4-yl-trans-crotonsäuremethylester 71; der cis-Angriff führt zu den entsprechenden Z-Isomeren 72 und 73.

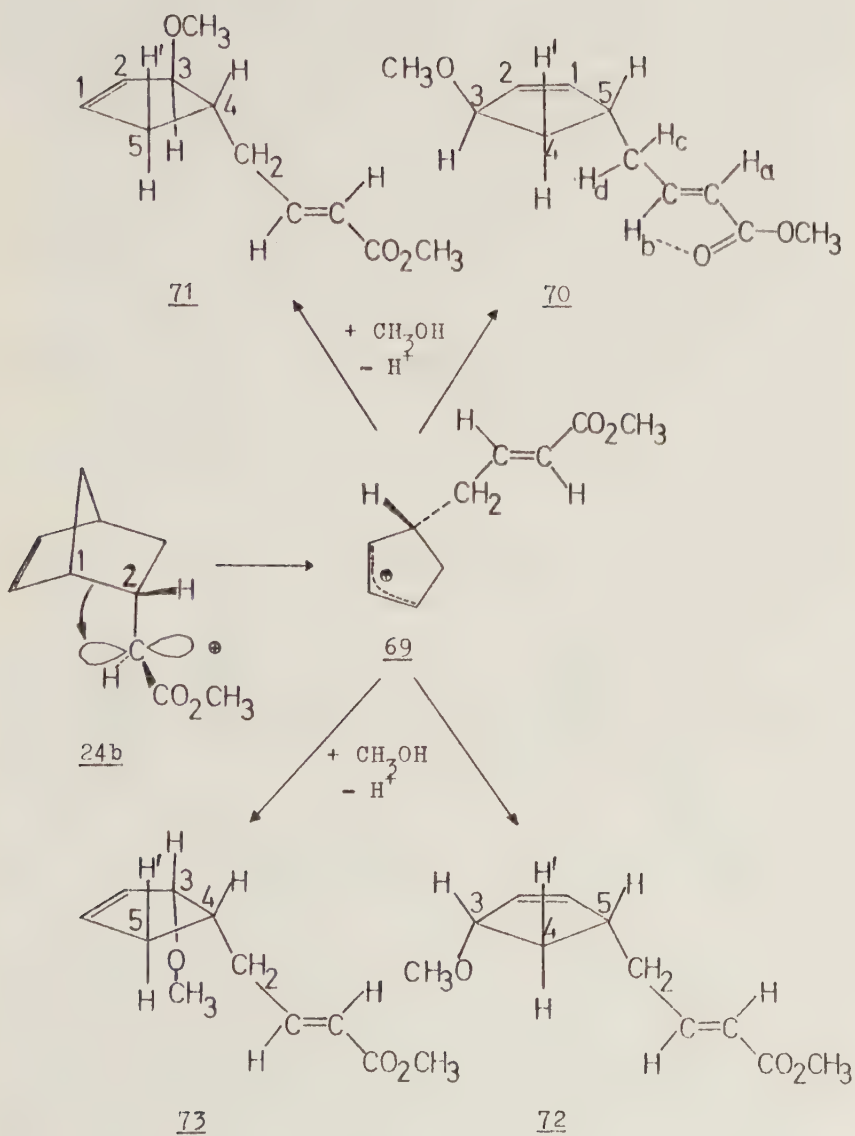
In der Reaktion wirkt die (C-1)-(C-2)-Bindung des Norbornengerüsts als σ -Elektronen-Donator. Eine Überlappung mit dem leeren p-Orbital kann nur dann eintreten, wenn diese zueinander parallel ausgerichtet sind. Ist die Estergruppe anti-ständig zum Ringsystem orientiert, so besitzt der Crotonsäurerest die trans-Anordnung. Die cis-Anordnung wäre dann zu erwarten, wenn die Estergruppe syn-ständig zum Ringsystem orientiert ist. Dieser Übergangszustand würde jedoch höhere Aktivierungsenergie erfordern. Aus einem ähnlichen Grund ist die Bildung von 63 und 64 über die von 67 und 68 bevorzugt (vgl. Schema 6).

Die Stereochemie von disubstituierten 3,5(Δ^1)-Cyclopentenverbindungen kann anhand des Aufspaltungsmusters der Protonen an C-4 ermittelt werden.

Daten liegen für den Fall $R_1 = R_2$ vor ⁶⁶⁾; die resultierenden Spektrentypen sind in Tab. 18 zusammengestellt.

		Z-Isomeres	E-Isomeres
	$R_1 = R_2$	ABX_2 Quartett von Tripletts $J_{4',5} = J_{4',3} >$ $J_{4,5} = J_{3,4}$	A_2X_2 Tripletts $J_{4',5} = J_{4,5} =$ $J_{4,3} = J_{4',3}$
	$R_1 \neq R_2$	ABXY Quartett von Quartetts	ABXY

Tab. 18: Spektrentypen der Protonen an C-4



Schema 7

Im Z-Isomeren sind die Protonen an C-4 unterscheidbar. Das Proton H_4 wird im Vergleich zu H_4 , abgeschirmt ($R = OH, \text{Halogen}, OAc$) und absorbiert bei höherem Feld. Zur Bestimmung der Stereochemie substituierter Cyclopentenverbindungen ist nämlich eine Regel anwendbar, wonach im Strukturelement $H-C-C-R$ die abschirmende Wirkung des Substituenten R auf H größer ist, wenn R und H cis-ständig als wenn sie trans-ständig gebunden sind ⁶⁶⁾. Ein ähnlicher Effekt gilt für das Norbornensystem: in endo-Verbindungen wird das endo-ständige Proton an C-3 relativ zum exo-ständigen abgeschirmt (s. S. 16). Des weiteren sind die vicinalen Kopplungskonstanten cis-ständig gebundener Protonen größer als die trans-ständig gebundener. Eine grobe Abschätzung ⁶⁶⁾ der Diederwinkel $H_5-C-C-H_4$, und $H_5-C-C-H_4$ ergibt 0° und 120° und Anwendung der Karplus-Gleichung ⁶⁷⁾ für J_{cis} 8 - 10 und J_{trans} 2 - 3 Hz. Im E-Isomeren werden H_4 und H_4 , identisch. Für $R_1 \neq R_2$ ist für die Protonen an C-4 sowohl im Z- als auch im E-Isomeren ein ABXY-Spektrum zu erwarten.

Abb. 12 bzw. 13 zeigen die PMR-Spektren der isomeren Verbindungen 70 bzw. 72. Das Vorliegen 3,5-disubstituierter Cyclopentenverbindungen wird durch das Aufspaltungsmuster der Protonen an C-4 bestätigt; die Zuordnung erfolgt durch deren Feldlage und anhand der vicinalen Kopplungskonstanten. Abb. 12 zeigt für die Protonen an C-4 zwischen 2,10 und 1,50 ppm das Multiplettsystem eines ABXY-Spektrums. Das bei hohem Feld liegende Oktett ist das des Protons H_4 . (Das Oktett wird teilweise von einem breiten Signal überlagert ($\delta \sim 1,60$ ppm), das durch Verunreinigung der isolierten Fraktion mit der zur gaschromatographischen Trennung verwendeten Phase hervorgerufen werden dürfte; desgleichen Abb. 13 und 14) Neben der großen geminalen Kopplung $^2J_{4,4'}$, enthält dieses ABXY-System die vicinalen Kopplungen $^3J_{4',5}$; $^3J_{4',3}$; $^3J_{4,5}$ und $^3J_{4,3}$. Da $^3J_{4',5}$ und $^3J_{4,3}$ größer sind

als $^3J_{4,5}$ und $^3J_{4',3}$ müssen H_5 und $H_{4'}$, H_4 und H_3 cis-ständig, H_5 und H_4 bzw. $H_{4'}$ und H_3 trans-ständig gebunden sein. Damit steht die angegebene Stereochemie im Einklang. Die 1H -NMR-Daten sind in Tab. 19 und 20 zusammengestellt.

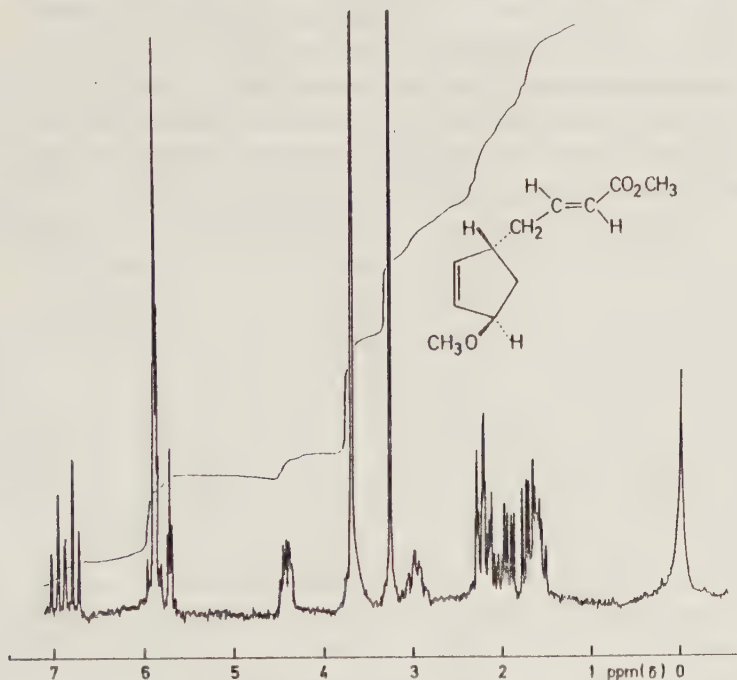


Abb. 12: 100 MHz-PFT-Spektrum von (E)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl-trans-crotonsäuremethylester 70 ($CDCl_3$, TMS)

Von den allylisch gebundenen Protonen des Cyclopenten-systems liegt das an C-3 bei tiefstem Feld; sein Multi-plettsystem erscheint als X-Teil eines ABX-Spektrums ($A, B = H_{4'}, H_4$). Die resultierenden vier Linien werden durch sehr schwache Kopplungen vom Vinyl-Allyl-Typ mit H_1 und H_2 und durch eine schwache Kopplung mit H_5 aufgespalten. Im letzteren Fall ist Kopplung über die Doppel-

bindung vom Homoallyl-Typ, aber auch Kopplung über die Einfachbindungen vom zick-zack-Typ denkbar. H_5 erscheint ebenfalls als X-Teil eines ABX-Spektrums ($A, B = H_{4,1}, H_4$). Sein Multiplettsystem enthält eine weitere schwache Kopplung mit den Protonen der Methylen­gruppe des Crotonsäure­rests.

Diese geminal gebundenen Protonen H_c und H_d sind dem Asymmetriezentrum an C-5 benachbart und daher chemisch nicht äquivalent. Ihr AB-Spektrum wird durch Kopplung mit den olefinischen Protonen H_a und H_b sowie H_5 zu einem komplexen Multiplettsystem aufgespalten.

Das singulettartige Signal bei 5,94 ppm muß den olefinischen Protonen des Cyclopentensystems zugeordnet werden. An seinem Fuße erscheinen zwei weitere kleine Linien, die anzeigen, daß (C-2)-H und (C-1)-H ein AB-System bilden. Die Kopplungskonstante ($^3J_{1,2} \sim 7$ Hz) zeigt, daß diese Protonen cis­ständig gebunden sind.

Zwischen 7,0 und 5,75 ppm liegt das teilweise überdeckte sehr charakteristische ABXY-Spektrum ($X, Y: H_{c,d}$) der olefinischen Protonen des Crotonsäurerests. Da $J_{bc} = J_{db}$ und $J_{ac} = J_{ad}$ erscheint es als Quartett von Triplets. Es werden sowohl H_a als auch H_b durch die Carbonylgruppe entschirmt; dieser Effekt ist beim cis-Proton (H_b) größer, da es an das positiviert­e C-Atom eines α, β -ungesättigten Esters gebunden ist ⁽⁶⁸⁾. Die Kopplungskonstante $J_{ab} = 15,9$ Hz besitzt den für eine trans-Kopplung zu erwartenden Wert.

Abb. 13 zeigt das PMR-Spektrum des Z-Isomeren 72. Die an C-4 gebundenen Protonen H_4 und $H_{4,1}$ sind chemisch nicht äquivalent: sie erscheinen deshalb als Teil eines ABXY-Spektrums. Ähnlich wie in 70 (Abb. 12) wird die Resonanz von $H_{4,1}$ nach höchstem Feld verschoben. Seine Resonanz enthält die große geminale Kopplung $^2J_{4,4,1}$ und die vicinalen Kopplungen $^3J_{4,5}$ und $^3J_{4,3}$. Da diese gleich sind entartet das zu erwartende Dublett von Quartetts zu einem Dublett von Triplets. Die vicinalen Kopplungskonstanten besitzen

den für trans-Kopplungen charakteristischen Wert von ca. 5 Hz. H_4 wird in 72 im Vergleich zu 70 um 0,4 ppm nach höherem Feld verschoben. Dies kann damit erklärt werden, daß dieses Proton durch zwei cis-ständige Substituenten abgeschirmt wird. H_4 wird deshalb durch die trans-ständigen Substituenten entschirmt und erfährt relativ zu H_4 eine kräftige Tieffeldverschiebung ($\Delta\nu \sim 100$ Hz). In 70 erfahren H_4 und H_4 , durch den jeweils cis-ständigen Substituenten Abschirmung, durch den jeweils trans-ständigen Substituenten jedoch Entschirmung ($\Delta\nu \sim 40$ Hz). Diese Anisotropieeffekte sind ein weiterer Beweis für die angegebene Stereochemie.

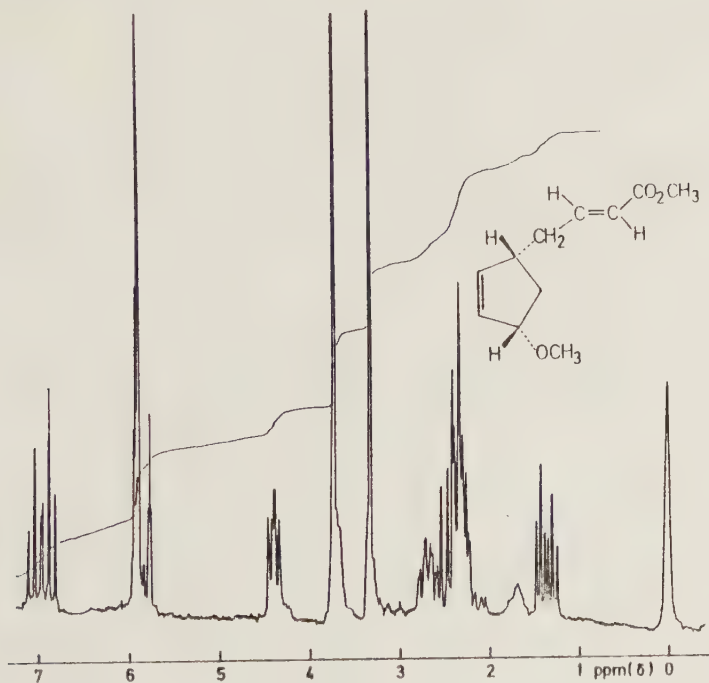


Abb. 13: 100 MHz-PFT-Spektrum von (Z)-3-Methoxy-
-cyclopent-(1)-en-5-yl-trans-crotonsäure-
methylester 72 (CDCl₃, TMS)

H	<u>72</u>	<u>70</u>
H _a	5,85	5,80
H _b	6,95	6,87
H _{1,2}	5,90	5,94
H ₃	4,48	4,47
H _{c,d}	} 2,35	2,25
H _{4'}		2,10
H ₄	1,35	1,70
H ₅	2,68	3,00
OCH ₃ (Ester)	3,73	3,73
OCH ₃ (Ether)	3,33	3,31

Tab. 19: PMR-Daten von 70 und 72
100 MHz-PFT-Spektren,
CDCl₃, TMS, **8** in ppm

J in Hz	<u>72</u>	<u>70</u>
J _{a,b}	15,7	15,9
J _{c,b} = J _{d,b}	7,0	7,3
J _{c,a} = J _{d,a}	1,5	1,4
J _{4,4'}	13,2	13,9
J _{4',3}		3,2
J _{4',5}		7,5
J _{4,5}	4,9	5,1
J _{4,3}	4,9	7,1

Tab. 20: Kopplungskonstanten

72: J_{3,5} = 2,4 Hz

J_{1,3} = J_{2,3} = J_{1,5} = J_{2,5} ~ 0 Hz

70: J_{3,5} ~ 1,0 Hz

J_{1,3}; J_{2,3} < 0,5 Hz

J_{5,c} = J_{5,d} = 1,4 Hz

Von den 3,4-disubstituierten Cyclopentenverbindungen 71 und 73 konnte eine isoliert werden (Abb. 14).

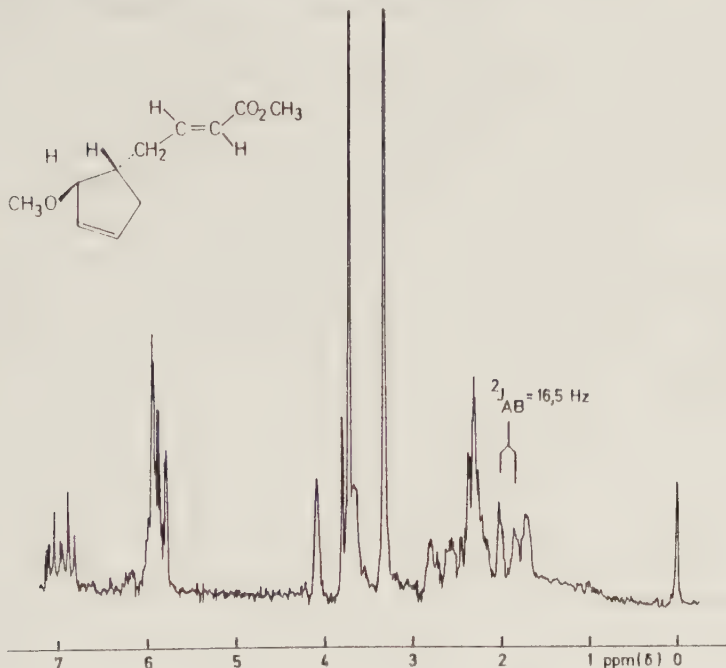


Abb. 14: 100 MHz-PFT-Spektrum von (E)-3-Methoxy-
-cyclopent-(1)-en-4-yl-trans-crotonsäure-
methylester 71 (CDCl_3 , TMS)

Das für H_b charakteristische Dublett von Triplets erscheint bei 6,95 ppm ($J_{a,b} = 15,9$ Hz; $J_{b,c} = J_{b,d} = 7,1$ Hz). Die sich zum Teil überlagernden Signale von H_a bzw. $\text{H}_{1,2}$ liegen zentriert bei 5,87 und 5,94 ppm. Die verbreiterten Multiplettsysteme von H_4 , H_5 , und $\text{H}_{c,d}$ liegen zwischen 2,80 und 2,20 ppm. Durch den abschirmenden Anisotropieeffekt des Crotylrests wird die Resonanz von H_5 nach höchstem Feld verschoben. Sie erscheint als Dublett mit stark verbreiterten Linien ($^2J_{AB} = 16,5$ Hz). Die Stereochemie entschei-

denden Kopplungskonstanten $^3J_{3,4}$; $^3J_{4,5}$ und $^3J_{4,5}$, sind nicht bestimmbar, da das Spektrum nur bedingt nach erster Ordnung interpretiert werden kann. Das allylisch gebundene Proton an C-3 erscheint bei 4,11 ppm als verbreitertes Singulett. Im Vergleich zu den 3,5-disubstituierten Cyclopentenverbindungen 70 und 72 wird diese Resonanz um 0,27 bzw. 0,36 ppm nach höherem Feld verschoben: H_3 muß deshalb im Vergleich abgeschirmt sein. Dies kann am sinnvollsten durch den cis-ständigen Crotylrest in 71 erklärt werden. Für die trans-Anordnung in 73 wäre Entschirmung von H_3 zu erwarten. Wird die Resonanzfrequenz der aliphatisch gebundenen Protonen und damit auch die von H_4 eingestrahlt, so wird die Linienbreite des H_3 zugeordneten Singuletts verringert. Dies zeigt, daß H_3 und H_4 nur schwach miteinander koppeln. Dies spricht ebenfalls für deren trans-Anordnung und für Struktur 71. Die Singuletts der Methoxygruppen erscheinen bei 3,74 (Ester) und 3,34 (Ether) ppm. Ein Produkt der Struktur 73 konnte nicht isoliert werden: zudem dürfte der Angriff des Nucleophils in 69 durch den benachbarten cis-ständigen Crotonsäurerest sterisch gehindert sein.

7. Diskussion der Reaktivitätsunterschiede

7.1 von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylestertosylat und -triflat

Neben der Methanolysereaktion wurde versucht, das Tosylat 40 in Eisessig und Wasser/Aceton-Gemischen zu solvolysieren. Es konnte aber keine Reaktion beobachtet werden. Offensichtlich kann unter diesen Reaktionsbedingungen (CH_3OH : 5 Tage bei 75 °C; $CH_3CO_2H/NaOAc$: 6 Tage bei 100 °C; Me_2CO/H_2O : 6 Tage bei 110 °C) die (C- α)-(O-S)-Bindung im Zeitmittel niemals soweit gelockert oder gar gelöst werden, daß ein zur Reaktion befähigtes Ionenpaar oder durch Dissoziation ein "freies" Carbeniumion entstehen könnte.

Dies kann auch in den stark polaren Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten D Aceton/Wasser und Methanol ($D_{H_2O} = 78,5$ und $D_{CH_3OH} = 32,6$ bei $25^\circ C$) nicht erreicht werden. Eisessig besitzt zwar eine kleine Dielektrizitätskonstante ($D_{AcOH} = 6,2$ bei $25^\circ C$), kann jedoch infolge der relativ hohen Acidität zumindest ionisierend wirken. In diesem Falle wäre jedoch durch "innere Rückkehr", die auf der Stufe eines Ionenpaares stattfindet ⁶⁹⁾, Racemisierung an C- α zu erwarten. Das konstantbleibende Diastereomerenverhältnis deutet darauf hin, daß auch diese nicht eintritt. Maßgebenden Einfluß auf die mangelnde Reaktivität besitzt daher die Abgangsgruppe. Der elektronenziehende Charakter des Tosylrests ist zu gering, als daß eine genügend große, zur Reaktion befähigende Elektronenverarmung an C- α erreicht werden könnte. Zusätzlich ist die Bildung einer kationoiden Zwischenstufe durch die destabilisierende Wirkung der α -Carbomethoxygruppe erschwert: die Stabilität von 40 unter Solvolysebedingungen zeigt damit die Instabilität des Carbeniumions 24 an. Eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit kann jedoch durch Verwendung des Trifluormethansulfonsäurerests als Abgangsgruppe erzielt werden. Aus Solvolyseexperimenten von Triflaten ist nämlich bekannt, daß deren Reaktionsgeschwindigkeit $10^4 - 10^5$ mal größer als die der entsprechenden Arensulfonsäureester sein kann ⁷⁰⁾. Die erhöhte Tendenz der Abgangsgruppe $TfO^\oplus$ zur Abspaltung kann auf den induktiven Effekt der Fluoratome zurückgeführt werden, der eine größere Elektronenverarmung am reaktiven Zentrum als der des aromatischen Systems bewirkt. Der im Vergleich zum TsO -Rest erhöhte elektronenziehende Charakter des TfO -Rests kann anhand der PMR-Daten (Tab. 21) nachgewiesen werden: die zunehmende Entschirmung des Protons an C- α macht sich durch Verschiebung der Resonanzfrequenz nach tieferem Feld bemerkbar. Zum Vergleich sind auch die Hydroxy- bzw. Methoxyester 39 und 52 aufgeführt. Die OH^- - bzw. CH_3O^- -Gruppe sind wegen ihrer Nucleophilie schlechte

Abgangsgruppen: sie können nur in aciden Lösungsmitteln in Form von H_2O bzw. CH_3OH abgespalten werden.

$R-\overset{\alpha}{\underset{\underset{X}{ }}{CH}}-CO_2CH_3$	((C- α)-H) ppm
X = OCH_3	3,06; 3,12
CH	3,50; 3,55
OTs	4,05; 4,15
OTf	4,40

Tab. 21: Einfluß der Abgangsgruppe auf die chemische Verschiebung von (C- α)-H
(vgl. Tab. 9, S. 39)

7.2. von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylestertriflat und endo-2-Norborn-(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester

Nach einem formalen Modell wurde das Carbeniumion 24 durch Diazoniumkationenzerfall aus 42 und durch Solvolyse des Triflats 41 erzeugt. Beide Reaktionen führen zu denselben Produkten, die jedoch in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die Solvolysereaktion führt zu einem Reaktionsgemisch, das zu mehr als 80 % aus Ringerweiterungsprodukten besteht. Alle anderen durch Carbeniumionreaktionen entstandenen Produkte treten nur in untergeordnetem Maße auf. In der Diazoniumkationenzerfallsreaktion wird neben der Ringerweiterungsreaktion insbesondere die 1,2-Hydridverschiebung aktiviert und damit ein weniger selektiver Reaktionsablauf erhalten. Die große Reaktivität von Diazoniumkationen ist damit begründet worden, daß molekularer Stickstoff eine außerordentlich stabile Einheit darstellt und im Gegensatz zur Solvolyse der Zerfall deshalb irreversibel, schnell und

exotherm ist ⁷¹⁾. Eine andere Erklärung stützt sich auf die Aktivierungsenergien der entsprechenden Übergangszustände: die Solvolyse erfordert zur Ladungstrennung beträchtliche Aktivierungsenergie ⁷²⁾; typisch sind 80 kJ/Mol und mehr. Beispielsweise kann in 40 die zur Trennung der (C- α)-(O-S)-Bindung erforderliche Aktivierungsenergie nicht aufgebracht werden. Die Abgangsgruppe N_2^+ trägt nach der Heterolyse keine Ladung und deshalb sind Ladungs-Ladungswechselwirkungen im Übergangszustand des Zerfalls gering oder fehlen völlig. Die Anwendung des Selektivitätsprinzips ⁷³⁾ ergibt für die langsamer verlaufende Solvolysereaktion einen "späteren" Übergangszustand als für die schneller verlaufende Diazoniumkationenzerfallsreaktion. Im "späteren" Übergangszustand ist die Umorientierung der Elektronenverteilung weiter fortgeschritten als im aktivierten Komplex des "früheren" Übergangszustands. Im ersteren Fall ähnelt er mehr den Produkten, im letzteren mehr dem Edukt.

In der Solvolysereaktion ist deshalb die Ringerweiterungsreaktion bevorzugt, da sie durch Bildung des nahezu spannungsfreien Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-Systems ⁶⁴⁾ die Ringspannung des Norbornensystems herabsetzt. Die 1,2-Hydridverschiebung läßt dagegen das Norbornensystem erhalten bzw. führt sie zum gespannten Nortricyclansystem. Die Triebkraft dieser Isomerisierungen kann mit der Bildung des jeweils stabileren Kations erklärt werden. Die Fragmentierungsreaktion setzt ebenfalls durch Bildung des Cyclopentensystems die Ringspannung des Norbornensystems herab; zusätzlich verläuft sie ähnlich der Bildung des Bicyclo[3.2.1]octen-Systems über ein mesomeriestabilisiertes Allylkation. Sie wird jedoch nur in untergeordnetem Maße beobachtet, da sie im Vergleich zu den anderen Carbenium-ionreaktionen langsam abläuft ⁷⁴⁾. Die Substitutionsreaktion tritt ebenfalls nur als Nebenreaktion auf: wahrscheinlich ist der Angriff des Nucleophils durch das Ringsystem und den Carbomethoxyrest sterisch gehindert.

Tab. 22 gibt die berechneten Ringspannungen für die unsub-

stituierten Systeme. Für das Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-System sind keine Daten verfügbar; es soll jedoch nahezu spannungsfrei sein ⁶⁴⁾. In Tab. 22 wird es als Cyclohexen-derivat behandelt.

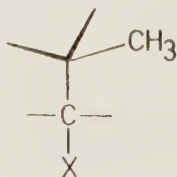
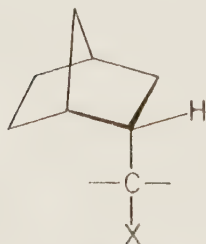
Cyclohexen ⁷⁵⁾	10,5
Cyclopenten ⁷⁵⁾	28,5
Norbornen ⁷⁵⁾	113,9
Tricyclo[3.2.1.0 ^{3,6}]octan ⁷⁶⁾	174,1
Nortricyclan ⁷⁷⁾	196,7

Tab. 22: Ringspannung in kJ/Mol

7.3 zwischen dem endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methyl- und dem endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methoxycarbonyl-methyl-Carbeniumion

Es ist schwierig anhand der Produktverteilungen eine Aussage über die "wahre" Natur der in Desaminierung (33, 43) und Solvolyse (30, 41) auftretenden reaktiven Zwischenstufen zu treffen.

Das Norbornenylcarbinylnsystem ist ähnlich gebaut wie das Neopentylsystem: ersteres besitzt als Strukturelement ein sekundäres, letzteres ein tertiäres Butylgerüst.



(X = Abgangsgruppe)

An optisch aktiven Neopentylverbindungen konnte gezeigt werden, daß

a) S_N2-Reaktionen, die unter Inversion verlaufen, möglich

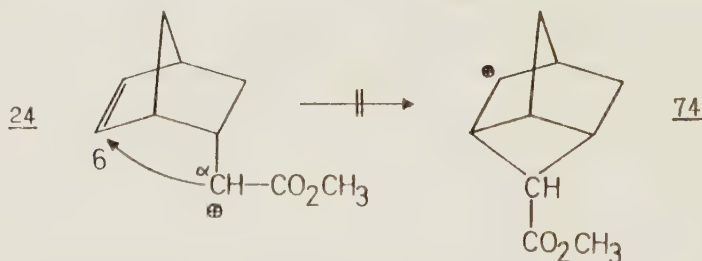
sind,

β) die bei der Solvolyse von Neopentylverbindungen beobachtete Skelettumlagerung hochstereospezifisch unter Inversion am Carbinylkohlenstoffatom verläuft.

Die vorübergehende Bildung eines freien, primären Neopentylcarbeniumions ist damit auszuschließen ⁷⁸⁾. Werden diese Vorstellungen auf die primären Norbornencarbinylsysteme 30 und 33 übertragen, so bedeutet dies, daß der Austritt der Abgangsgruppe ($\text{OTs}^\ominus$, N_2) synchron zum angreifenden Nucleophil ((C-2)-(C-3)-Bindung, CH_3OH) erfolgt. Andererseits wurde nachgewiesen, daß bei der Desaminierung primärer Amine die Stickstoffeliminierung vor dem Angriff eines Nucleophils eintreten kann ⁷⁹⁾. Für die sekundären Carbomethoxysysteme 41 und 43 ist zusätzlich mit der Nachbargruppenbeteiligung der Estergruppe zu rechnen: der Angriff des Nucleophils (CH_3OH , (C-2)-(C-3)-Bindung, (C-1)-(C-2)-Bindung, $\text{H}^\ominus$, (C-2)-H-Bindung) kann auch auf der Stufe der cyclischen Struktur D (s. S. 5) eintreten.

In den isolierten Molekülen des Gaszustands wirkt die Carbomethoxygruppe in 24 als π -Elektronendonator; sie wirkt im Vergleich zum unsubstituierten primären Ion 18 stabilisierend (vgl. Kap. 2 und 4). In Lösung wirkt sie jedoch durch ihren - I-Effekt auf das reaktive Zentrum destabilisierend: neben Substitution und Ringerweiterung werden durch die erhöhte Elektrophilie 1,2-Hydridwanderung und β -Eliminierung (Fragmentierung, Olefinbildung) aktiviert. Von den möglichen Carbeniumionreaktionen wird lediglich die intramolekulare Addition des reaktiven Zentrums an die Doppelbindung unter Bildung des Tricyclus 74 nicht beobachtet, obwohl dieses System eine niedrigere Ringspannung als das Nortricyclansystem besitzt (s. Tab. 22, Tricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan). Da diese intramolekulare Addition im primären endo-2-Norborn-(5)-en-yl-äthylkation zum Brendylkation ⁸⁰⁾ gelingt, kann dies in 24 mit dem zu großen Abstand des C- α -Atoms des Essigsäurerests und des

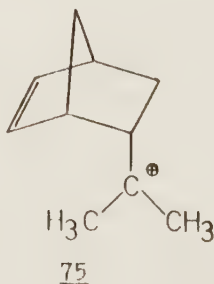
p-Orbitals an C-6 erklärt werden; die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit im Vergleich zu der der anderen Carbeniumreaktionen klein.



Eine merkliche Equilibrierung der Ionen 18 und 24 in die exo-Konfiguration tritt nicht ein (vgl. S. 10). Diese Reaktion ist offenbar wesentlich langsamer als die Umlagerungsreaktionen.

8. Darstellung und säurekatalysierte Wasserabspaltung aus endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylcarbinol 76

Es war sinnvoll, die Reaktionen eines Carbeniumions zu untersuchen, dessen reaktives Zentrum im Vergleich zu 18 und 24 durch elektronendrückende Gruppen stabilisiert ist. Dieses wurde in Form des endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylmethylkations 75 eingesetzt.



Als Vorstufe für 75 dient der tertiäre Alkohol 76. Er kann durch Grignard-Reaktion von Methylmagnesiumchlorid CH_3MgCl mit dem Ester 27 bzw. dem Säurechlorid 36 dargestellt werden:

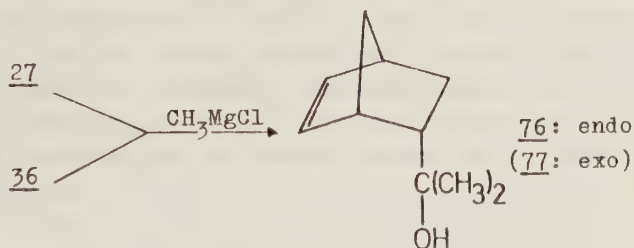


Abb. 15 zeigt sein ^1H -NMR-Spektrum.

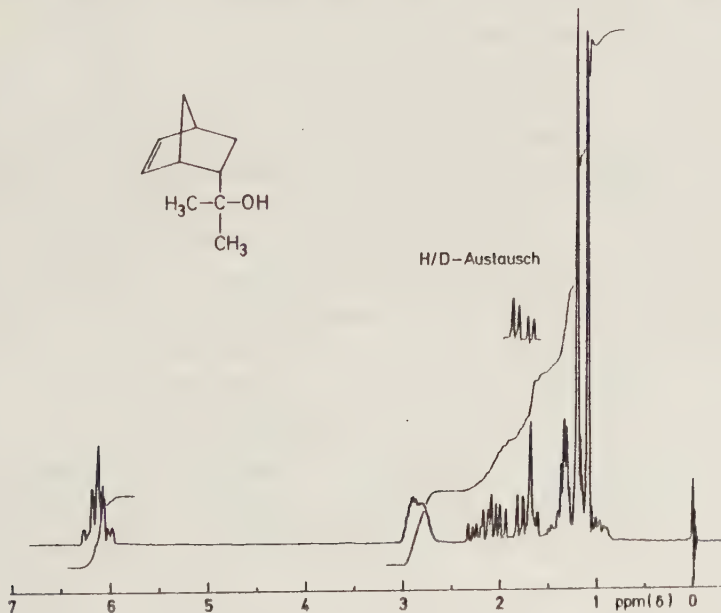


Abb. 15: 60 MHz-Spektrum von endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylcarbinol (CDCl_3 , TMS)

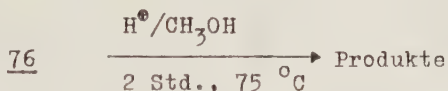
Bei 1,06 und 1,18 ppm erscheinen die Singulettts zweier nichtäquivalenter Methylgruppen. Diese überlagern das Multiplettsystem des endo-ständigen Protons an C-3. Zentriert bei 1,33 ppm liegt das AB-Spektrum der Brückenprotonen an C-7. Zwischen 2,35 und 1,60 ppm liegen die Multiplettsysteme der exo-ständigen Protonen an C-2 und C-3 und die der Brückenkopfprotonen bei 2,85 ppm. Für die olefinischen Protonen erscheint ein Multiplettsystem bei 6,15 ppm. Dieses besitzt ein für endo-2-Norborn-(5)-en-Verbindungen atypisches Aufspaltungsmuster, da diese gewöhnlich ein Oktettsystem zeigen (vgl. z. B. Abb. 1). Da das triplettartige Signal dem Aufspaltungsmuster der olefinischen Protonen von exo-Verbindungen ähnelt, war vor eintretender Grignard-Reaktion mit Epimerisierung von 27 bzw. 36 durch das basische Medium zu rechnen. Es wurde deshalb eine Vergleichssynthese durchgeführt: ein exo/endo-Gemisch der Ester 27 und 28 wurde mit CH_3MgCl zu einem Gemisch der tertiären Alkohole 76 und 77 umgesetzt. Im resultierenden Gemisch kann die exo-Form anhand der Methylresonanzen bei 1,16 und 1,24 ppm (endo-Form: 1,06 und 1,18 ppm) erkannt werden. Die endo-Konfiguration der aus 27 und 36 erhaltenen Verbindung wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt: $\delta(\text{C-5}) - \delta(\text{C-6}) = 6,5 \text{ ppm}$ ist typisch für endo-Verbindungen.

	<u>76</u>	<u>77</u>
C-5,-6	138,3;131,8	138,6;136,2
C-1,-4,-2	44,5;42,6;49,6	
C-3,-7	27,6;51,2	
C-(OH)	71,5	72,3
CH_3	29,7;30,1	

Tab. 23: ^{13}C -NMR-Daten der Alkohole 76 und 77
 δ in ppm relativ zu TMS; CDCl_3
77: 50,8; 46,2; 43,1; 41,4; 29,4;
28,3; 27,9

76 sollte zum entsprechenden Chlorid umgesetzt und aus diesem durch Abspaltung des Halogens mittels Ag^+ -Ionen das tertiäre Carbeniumion 75 erzeugt werden. Die Reaktion von 76 mit SOCl_2 führte jedoch zu nicht trennbaren Gemischen von tertiären Alkylchlorid und Additionsprodukten an der Doppelbindung, auch wenn in Pyridin als Lösungsmittel gearbeitet wird. Versuche, aus 76 einen für Solvolyseszwecke geeigneten Ester darzustellen, verliefen ebenfalls nicht einheitlich.

Um eine Carbeniumionreaktion zu induzieren wurde 76 deshalb mit Säure in Methanol behandelt:



Durch präparative Gaschromatographie konnten aus dem entstehenden Gemisch zwei Verbindungen isoliert werden. Eine dritte Fraktion enthielt mindestens zwei weitere Substanzen, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

Die Reaktion von 76 mit $\text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ führt zu zwei konkurrierenden Reaktionen:

- a) Fragmentierung
- b) intramolekulare Addition

Die relative Produktzusammensetzung beträgt bei einer Gesamtausbeute von 90 % 64 % (14 % + 50 % (Gemisch)) an Fragmentierungsprodukten und 36 % an Additionsprodukt. Überraschenderweise konnten keine Ringerweiterungsprodukte isoliert werden.

a) Fragmentierung

Abb. 16 zeigt das PMR-Spektrum einer Verbindung, die durch Fragmentierung entstanden sein muß: neben den Singulets der isolierten Methylgruppen, die wegen der Resonanzlage allylisch gebunden sein müssen, sind drei olefinische Protonen erkennbar. Das Auftreten einer Methoxygruppe beweist,

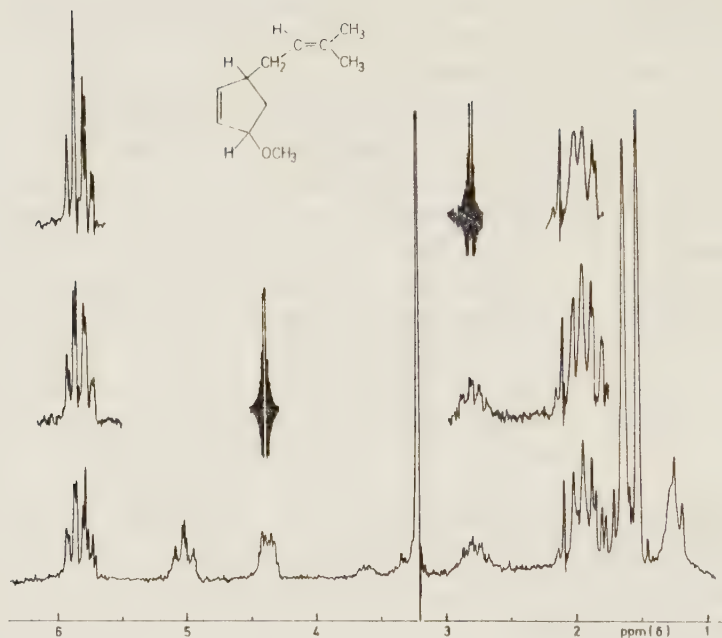
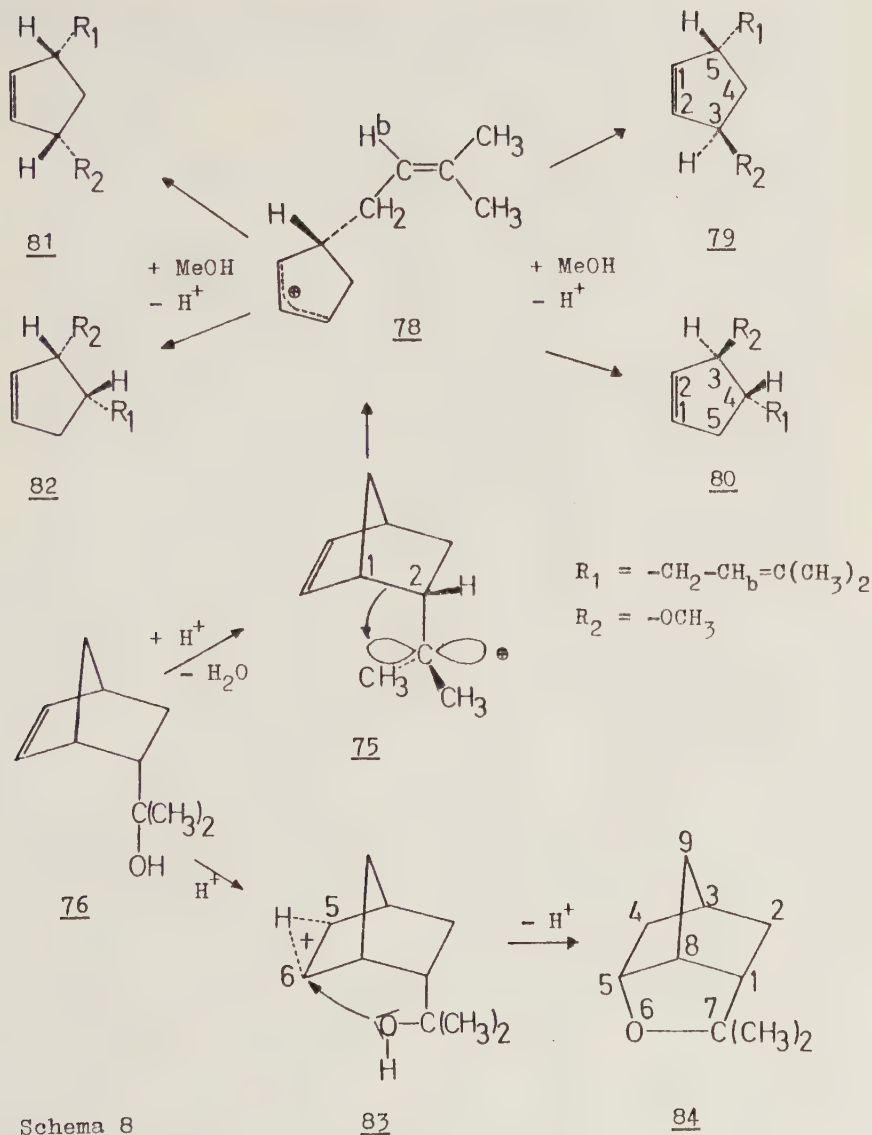


Abb. 16: (100 MHz, CDCl₃, TMS)

daß Addition des Nucleophils eingetreten ist. Diese Daten sind nur mit einer Fragmentierungsreaktion, ähnlich der des Carbeniumions 24, vereinbar:

β-Eliminierung unter Wanderung des Elektronenpaares der (C-1)-(C-2)-Bindung in 75 führt zum Allylsystem 78, das durch das Nucleophil abgesättigt werden kann (s. Schema 8). Ob Abb. 16 eine 3,5- oder 3,4-disubstituierte Cyclopentenverbindung darstellt, kann anhand des Aufspaltungsmusters der olefinischen Protonen des Ringsystems entschieden werden, die zentriert bei 6,90 ppm als AB-Spektrum erscheinen. Die bei tieferem Feld liegende Hälfte besteht aus einem Dublett von Dubletts, die bei höherem Feld aus einem Dublett von Triplets. Wird die Resonanzfrequenz des Multipllett-



Schema 8

systems bei 4,45 ppm, das dem Proton an C-3 zugeordnet werden muß, eingestrahlt, so wird das Dublett von Triplets wegen der nun fehlenden Kopplung vom Vinyl-Allyl-Typ zu einem Dublett von Dubletts vereinfacht. Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Multiplettsystems bei 2,85 ppm, das einem tertiären Proton zuzuordnen ist, reduziert das bei tiefem Feld liegende Dublett von Dubletts auf eine reine AB-Kopplung und das Dublett von Triplets auf ein Dublett von Dubletts: dieses Proton muß also ebenfalls allylisch gebunden sein. Abb. 16 repräsentiert daher eine 3,5-disubstituierte Cyclopentenverbindung. Die Resonanzen bei tiefstem Feld werden ebenfalls vereinfacht: dort müssen die CH_2 -Gruppen absorbieren. Die Protonen an C-4 erscheinen als Teil eines AB-Systems, ebenso wie die der CH_2 -Gruppe des olefinischen Substituenten, da diese durch das Chiralitätszentrum an C-5 diastereotop werden. Eine Entscheidung über die Stereochemie der cis- und trans-ständigen Protonen an C-3,-4 und -5 kann nicht getroffen werden, da die entsprechenden Kopplungskonstanten nicht eindeutig bestimmbar sind. Das Spektrum der Abb. 16 dürfte daher 79 oder 81 zuzuordnen sein. Die ^1H -NMR-Daten sind in Tab. 24 zusammengestellt:

δ in ppm		J in Hz
H ₁	6,95	$J_{1,2} = 5,8$
H ₂	6,85	$J_{1,3} = 0,5$
H ₃	4,45	$J_{1,5} = 2,0$
H ₅	2,85	$J_{2,5} = 2,0$
H _b	5,08 (AX ₂ -Spektrum)	$J_{2,3} = 2,0$
CH ₂	2,10 - 1,50 (4 H)	$J_{\text{CH}_2, \text{H}_b} = 7,5$
CH ₃	1,75 u. 1,60	
OCH ₃	3,36	

Tab. 24: 100 MHz, CDCl_3 , TMS

Das 60 MHz-Spektrum (Abb. 17) der als Gemisch isolierten Verbindungen ist dem der Abb. 16 ähnlich:

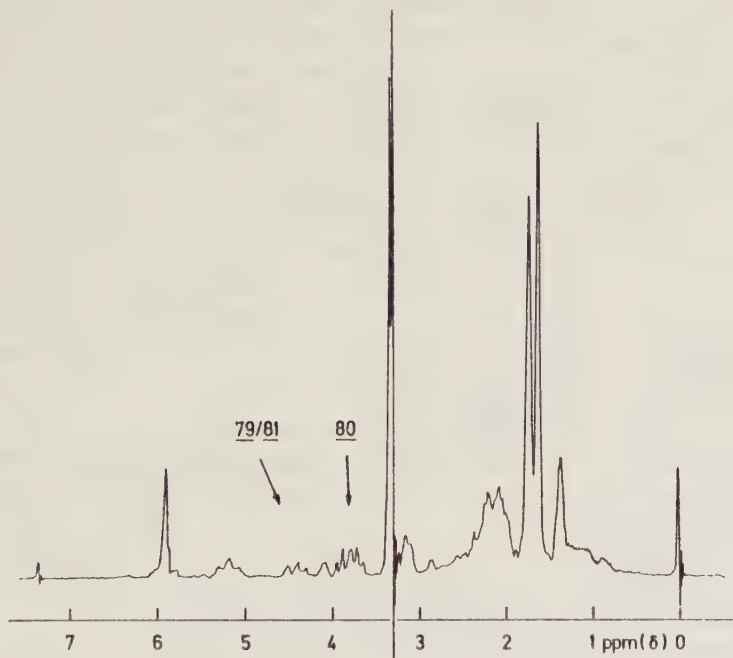


Abb. 17: 60 MHz, CDCl_3 , TMS

Bei 1,58 und 1,64 ppm erscheinen die Singulettts von isolierten CH_3 -Gruppen, die wegen dieser Feldlage olefinisch gebunden sein müssen. Sie überlappen teilweise ein Multiplettsystem, das von 2,50 bis 1,60 ppm reicht. Die Singulettts von OCH_3 -Gruppen liegen bei 3,30 und 3,28 ppm. Ein Multiplettsystem, das tertiär gebundenen Protonen zuzuordnen ist, erscheint bei 3,20 ppm. Im olefinischen Bereich erscheint ein breites singulettartiges Signal bei 5,90 und ein breites Tripletts bei 5,20 ppm: die bei tiefem Feld liegende Resonanz stimmt mit der für die olefinisch gebundenen Protonen der Cyclopentenderivate 70, 71, 72 und 79/81 überein, die bei hohem Feld mit der des olefinisch gebundenen Protons des

Substituenten in 79/81. Bei 4,40 ppm liegt ein breites triplettartiges und bei 3,80 ppm ein breites quintettartiges Signal: diese Resonanzen stammen von allylisch gebundenen und zu einer Etherbindung α -ständigen Protonen. Damit kann die Resonanz bei 3,80 ppm dem Proton an C-3 in 80 und bei 4,40 ppm dem in 79/81 zugeordnet werden: ersteres erfährt durch den cis-ständigen Substituenten in α -Stellung eine diamagnetische Hochfeldverschiebung. Dieser Effekt wurde auch für 71 im Vergleich zu 70 und 72 diskutiert (s. S. 68). Analog zu 73 sollte die Bildung von 82 erschwert sein. Die in Abb. 16 und 17 bei 1,40 ppm auftretenden breiten Multiplettsysteme sind den bei der gaschromatographischen Trennung mitgeschleppten Verunreinigungen zuzuschreiben.

Die Massenspektren der isolierten Fraktionen zeigten als Molekülpeak $M^+ = 166$. Dies würde ebenfalls für die Addition des Nucleophils ($M = 31$) an das Carbeniumion 78 ($M = 135$) sprechen.

b) intramolekulare Addition

Im System 76 tritt neben der Carbeniumionreaktion eine konkurrierende intramolekulare Addition auf.

76 enthält zwei vom Proton elektrophil angreifbare Zentren, nämlich die Hydroxylgruppe und die Doppelbindung. Erstere Reaktion führt zur Abspaltung der OH-Gruppe, letztere zum nucleophilen Angriff der OH-Gruppe auf die von der exo-Seite protonierte Doppelbindung 83 unter Ausbildung des Tricyclus 84 (s. Schema 8). Eine analoge Cyclisierungsreaktion wurde für den endo-Alkohol 29 beschrieben⁸¹⁾, ebenso wie für die intramolekulare Lactonisierung von Norbornencarbonsäuren⁴³⁾. Eine "über Kreuz"-Addition dieser Systeme unter Addition des nucleophilen Zentrums in 83 an C-5 ist nicht bekannt.

Abb. 18 zeigt das PMR-Spektrum von 84. Für (C-5)-H erscheint ein Triplet bei 4,25 ppm. Die Resonanzen bei 2,90 (1 H) und 2,05 (2 H) sind wegen der Resonanzlage Brückenkopfprotonen

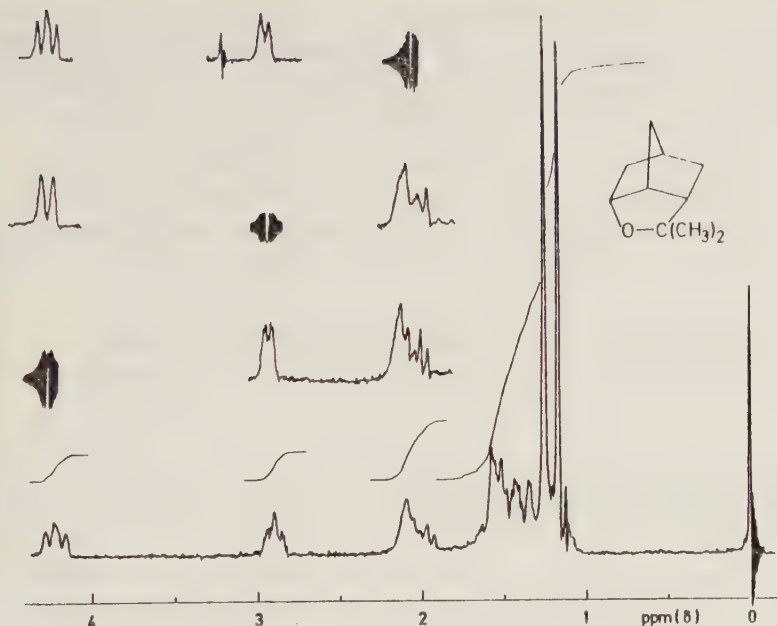


Abb. 18: 100 MHz-Spektrum von 7,7-Dimethyl-6-oxa-
-tricyclo[3.2.1.1^{3,8}]nonan
(CDCl₃, TMS)

((C-8)-H, (C-1)-H und (C-3)-H) zuzuordnen. Wird die Resonanzfrequenz des Protons an C-5 eingestrahlt, so wird das Triplet bei 2,90 ppm zu einem breiten Dublett vereinfacht und das bei hohem Feld liegende Signal bei ca. 2,0 ppm geschärft. Wird bei 2,90 ppm eingestrahlt, so wird das Triplet bei 4,25 ppm zu einem Dublett und das Signal bei 2,0 ppm vereinfacht. Deshalb ist das Triplet bei 2,90 ppm dem Proton an C-8 zuzuordnen ($^3J_{8,5} = 6,0$ Hz; vicinale Kopplung) und das Multiplettsystem bei 2,05 den Brückenkopfprotonen an C-3 und C-1, wobei letzteres bei höherem Feld erscheint ($^3J_{1,8} = 5$ Hz). Die AB-Systeme der Protonen an C-2, C-4 und C-9 liegen zwischen 1,70 und 1,10 ppm, die

Singulett der CH_3 -Gruppen bei 1,28 und 1,18 ppm. Die Zuordnungen stimmen mit den für das 6-oxa-Tricyclo[3.2.1.1^{3,8}]-nonan-System getroffenen überein⁸²⁾.

Im ^{13}C -Spektrum absorbieren die C-Atome der Methylgruppen bei 26,0 und 30,6 ppm, die sekundären C-Atome bei 31,2, 37,9 und 41,3 ppm, die tertiären bei 34,5, 47,1, 47,5 und 79,2 ppm und das quartäre bei 81,5 ppm; die beiden Resonanzen bei tiefstem Feld sind die der Ethergruppierung (CDCl_3 , TMS).

Das Massenspektrum mit dem Molekülion $\text{M}^+ = 152$ beweist ebenfalls, daß ein zu 76 Isomeres ($\text{M}^+ = 152$) entstanden ist.

9. Diskussion des Reaktionsverlaufs des endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylmethylokations

Es wird angenommen, daß selbst in gespannten Systemen die Fragmentierungsreaktion im Vergleich zu den weiteren konkurrierenden Carbeniumionprozessen langsam abläuft⁷⁴⁾. Für das primäre Carbeniumion 18 ist unabhängig von seiner Entstehungsart die dominierende Ringerweiterungsreaktion die günstigste Möglichkeit, die Ringspannung des Norbornensystems, die als Triebkraft der Reaktion angesehen werden kann, herabzusetzen. Das Carbomethoxyion 24 ist instabiler als 18: die damit erhöhte Reaktivität wird durch erniedrigte Selektivität gekennzeichnet, die abhängig von der Entstehungsart des Kations ist. Die Ringerweiterungsreaktion wird zwar ebenfalls beobachtet, sie konkurriert aber besonders mit der 1,2-Hydridverschiebung. Letztere läßt das Norbornensystem unangetastet bzw. führt ins gespannte Nortricyclansystem. Die Fragmentierungsreaktion läuft im untergeordnetem Maße ab. Sie wird möglich, da als intermediär entstehende Zwischenstufe ein stabilisiertes Allylsystem und ein mesomeriestabilisierter α,β -ungesättigter Ester entstehen. Für 75 ist die Fragmentierungsreaktion die dominierende Folgereaktion. Sicherlich besitzt dieses tertiäre Ion im

Vergleich zu 18 und 24 eine erhöhte Lebensdauer. Diese ist offenbar groß genug, dem Ion den Reaktionsweg von gespannten Polycyclen zu Monocyclen verminderter Ringspannung (vgl. Tab. 22) zu eröffnen.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit den JEOL-Spektrometern JNM-C-60 HL, JNM-PS-100 H und JNM PM-X-60 aufgenommen, die IR-Spektren mit den Beckman Spektrometern Accu-Lab 1 und Accu-Lab 3 und die Massenspektren mit einem Atlas CH-4-Spektrometer.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden mit einem Wilkens Aerograph A 700 Gaschromatograph durchgeführt.

Die Rechnungen erfolgten mit dem Rechner TR 440 des regionalen Rechenzentrums der Universität.

endo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäuremethylester 27

In einem 2 l-Dreihalskolben (Tropftrichter, mech. Rührer und Innenthermometer) werden 65 g (0,75 Mol) frisch destillierter Acrylsäuremethylester in 1500 ml absol. Methylenchlorid vorgelegt, mit 15,6 g Aluminiumchlorid-etherat versetzt und das Gemisch auf -70°C gebracht. Dazu tropft man unter starkem Rühren und ständiger Kühlung während 2 Std. monomeres Cyclopentadien (3 - 4 Moläquiv.). Danach fügt man 300 ml verdünnte Salzsäure hinzu, läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und trennt die organische Phase ab. Zuerst wäscht man mit Wasser, dann mit NaHCO_3 -Lösung und trocknet anschließend die Lösung über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Farblose Flüssigkeit vom Kp.₁₂ 80°C .

Ausbeute: 83 - 98 g (72 - 85 % bezogen auf eingesetzten Acrylsäuremethylester)

Ausbeute und Kp. stimmten mit den Angaben in der Literatur überein ³⁶⁾. $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. S. 20 und Lit. 33).

endo-2-Hydroxymethyl-Norborn-(5)-en 29

Zu einer siedenden Suspension von 8 g (0,2 Mol) Lithiumalanat in 100 ml absol. Ether tropft man 15,2 g (0,1 Mol) Ester 27 in 50 ml absol. Ether. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten (Zersetzen mit kalter verd. Natronlauge und Extrahieren mit Ether) werden 8,6 g (70 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.₁₈ 98 °C erhalten (Lit.⁸³): Kp.₁₈ 97 - 98 °C; NMR-Daten: Lit. 55), S. 22 u. 34).

endo-2-Hydroxymethyl-Norborn-(5)-en-tosylat 30

9,5 g (50 mMol) Tosylchlorid werden unter Eiskühlung portionsweise zu einer Lösung von 6,2 g (50 mMol) 29 in 14 ml trockenem Pyridin hinzugefügt, wobei sofort Pyridiniumhydrochlorid ausfällt. Nach zwölfstündigem Stehen bei 5 °C wird die Mischung auf 150 g Eis und 20 ml cc. Salzsäure gegossen. Die Mischung wird viermal mit jeweils 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte mit 10-proz. Natriumbicarbonatlsg. und Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es werden 12,5 g (89 %) Tosylat 30 vom Fp. 47 °C erhalten (Lit.⁸⁴): 47,5 - 48,5 °C; NMR-Daten: S. 22 u. 34; IR (KBr): 1196, 1182 cm⁻¹).

Methanolyse des Tosylats 30

12 g (43 mMol) 30 werden mit 100 ml absol. Methanol und 3,6 g (43 mMol) Natriumbicarbonat in einer zugeschmolzenen Glasampulle 1 Std. auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird eingeengt, mit 100 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 100 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Es werden 6,3 g (91 %) Ethergemisch

49 und 50 vom Kp.₁₅ 81 - 88 °C erhalten.

endo- und exo-2-Cyano-Norborn-(5)-en 31 und 32

Die Synthese wurde nach Alder et al.³⁹⁾ durchgeführt.
Die endo-Form wurde durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten: 45 g Gemisch lieferten 11 g 31 vom Kp.₁₄ 91 °C (Lit.³⁹⁾: Kp.₁₂ 88 °C; ¹H-NMR-Daten: Lit. 33)).

endo-2-Aminomethyl-Norborn-(5)-en 33

Die Reduktion von 31 wurde nach der Vorschrift von Sauers¹⁶⁾ mit Lithiumalanat durchgeführt: 11 g 31 ergaben 8,9 g Amin 33 (79 %) vom Kp.₁₅ 115 - 118 °C (Lit.¹⁶⁾: Kp._{4,5} 57 °C, 88 % Ausbeute). Wie durch NMR-Spektroskopie gezeigt werden kann, verläuft die Reduktion unter teilweiser Epimerisierung (s. S. 20).

Reaktion von 33 mit salpetriger Säure

Die Desaminierung von 33 erfolgte analog der von Sauers¹⁶⁾ gegebenen Vorschrift: 6,15 g 33 (50 mmol) werden in 100 ml absol. Methanol gelöst. Dazu gibt man 34,5 g (0,5 Mol) Natriumnitrit. Dann wird die stark gerührte Suspension mit einem Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt. Nach 12-stdg. Rühren wird die Lösung mit 100 ml Wasser verdünnt. Durch zweimalige Extraktion mit jeweils 75 ml Pentan können 1,3 g Umsetzungsprodukte vom Kp.₁₅ 81 - 88 °C erhalten werden.

Ethergemisch aus 30 und 33

Die erhaltenen Produkte wurden an einer 6 m Säule (20 % Apiezon M auf silanisiertem Kieselgur 0,2 - 0,3 mm) bei

130 °C und mit Helium als Trägergas getrennt und in der angegebenen Reihenfolge eluiert:

1) [endo-2-Norborn-(5)-en-yl]dimethylether 50

NMR-Daten: S. 22 u. 34

IR (CCl₄): (C-O-C) = 1110 cm⁻¹

MS: M⁺ = 138

2) 4-exo-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-(2)-en 49

NMR-Daten: S. 53, 57 u. Lit. 54).

endo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäure 35

152 g (1 Mol) Methylester 27 werden mit 140 g KOH in 800 ml Wasser 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit Ether extrahiert, um nichtumgesetzten Ester zu entfernen. Dann wird die Mischung mit 5n Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels gehen im Vakuum 102 g (74 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.₁₇ 135 °C über, die allmählich zu farblosen Kristallen vom Fp. 44 °C erstarrt (Lit.⁸⁵): Fp. 44 - 45 °C).

¹H-NMR-Daten (60 MHz, CDCl₃, TMS):

(C-5)-H	}	6,30 - 5,85	(8 Linien)
(C-6)-H			
(C-4)-H	}	3,33 - 2,80	(m)
(C-1)-H			
(C-2)-x			
(C-3)-x		2,15 - 1,70	(m)
(C-7)-H	}	1,60 - 1,15	(m)
(C-3)-n			
OH		12,85	(s)

endo-2-Norborn-(5)-en-carbonsäurechlorid 36

69 g (0,5 Mol) Carbonsäure 35 werden mit 90 g (0,76 Mol) Thionylchlorid übergossen. Nachdem die Gasblasenentwicklung beendet ist, wird überschüss. Thionylchlorid abgezogen und der Rückstand destilliert. Es werden 59 g (76 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.₁₈ 84 - 87 °C erhalten.

¹H-NMR-Daten (60 MHz, CDCl₃, TMS):

(C-5)-H	}	6,28 - 5,85	(8 Linien)
(C-6)-H			
(C-4)-H	}	3,35 - 2,85	(m)
(C-2)-x			
(C-1)-H			
(C-3)-x		2,15 - 1,68	(m)
(C-7)-H	}	1,60 - 1,15	(m)
(C-3)-n			

[endo-2-Norborn-(5)-en-yl-carbonyl]-methoxy-methylentri-phenylphosphoran 37

In einem 2 l-Dreihalskolben (Umlauftropftrichter, mech. Rührer, Stickstoffeinleitungsrohr) werden 85,6 g (250 mMol) staubfeines, gut getrocknetes Methoxymethylenphosphoniumchlorid vorgelegt, mit 900 ml absol. Ether versetzt und die stark gerührte Suspension auf 0 °C abgekühlt, Dazu tropft man in schneller Folge unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß 100 ml einer 20-proz. n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (13,9 g BuLi, 220 mMol). Aus dem Phosphoniumsalz wird sofort das tiefrot gefärbte Ylid gebildet. Danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und tropft anschließend eine Lösung von 15,7 g (100 mMol) Säurechlorid 36 in 100 ml absol. Ether über einen Zeitraum von 30 min. zu. An der Eintropfstelle bildet sich ein gelblicher Niederschlag, während die rote Farbe des Ylids verblasst. Nach dem völligen Verbrauch des Säurechlorids muß auch die rote

Farbe verschwunden sein. Dann versetzt man mit 800 ml Benzol, läßt noch 60 min. rühren, wäscht die Lösung zweimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Die weitgehend eingeeengte Lösung wird an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) chromatographiert und die Säule solange mit Ether eluiert, bis das Filtrat praktisch farblos ist. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand unter Kühlung angerieben. Man saugt die ausgefallenen gelben Kristalle ab und wäscht mit wenig kaltem n-Pentan nach. Es werden 18,4 g (43 % bezogen auf eingesetztes Säurechlorid) vom Fp. 148 °C (n-Pentan) erhalten.

¹H-NMR-Daten (60 MHz, CDCl₃, TMS) ⁵²):

C ₆ H ₅	7,80 - 7,20	(m)
(C-5)-H	} 6,20 - 5,85	(8 Linien)
(C-6)-H		
(C-4)-H	} 3,40 - 3,30	(m)
(C-2)-x		
OCH ₃	3,20	(d)
(C-1)-H	2,85	(m)
(C-3)-H	} 1,90 - 1,75	(m)
(C-7)-H		

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-glyoxylsäuremethylester ³⁸

17,0 g (40 mmol) Phosphoran ³⁷ werden in 400 ml trockenem Ether und 200 ml absol. Benzol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 19,7 g m-Chlorperbenzoesäure (80 mmol, 70-proz. in m-Chlorbenzoesäure; Präparat der Firma MERCK) in 200 ml trockenem Ether während einer Zeit von 30 min. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wäscht man die organische Phase zur Entfernung überschüssiger Persäure je zweimal mit Wasser, 10-proz. Sodalösung und nochmals mit Wasser, trennt die organische Phase ab und trocknet über Natriumsulfat. Beim Abziehen der Lösungsmittel fällt kristallines

Triphenylphosphanoxid aus, das erschöpfend mit kaltem Petrolether digeriert wird. Man engt die Lösung ein und destilliert den Rückstand im rotierenden Kugelrohr. Es gehen 5,2 g (72 %) eines grüngelben Öls vom $Kp_{0,05} = 0,01$ 70 - 80 °C über.

Das 1H -NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, TMS) ist im Gegensatz zu dem in Lit. 45) mit dem in Lit. 52) beschriebenem identisch:

(C-5)-H	}	6,25 - 5,70	(8 Linien)
(C-6)-H			
(C-1)-H	}	3,70 - 2,80	(m)
(C-4)-H			
(C-2)-H			
(C-3)-x	}	2,15 - 1,25	(m)
(C-7)-H			
(C-3)-n			
OCH_3		3,81	(s)

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester 39

650 mg (18,4 mMol) $NaBH_4$ werden in 200 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren während 30 min. 6,6 g (36,7 mMol) Ketoester 38 in 150 ml absol. Tetrahydrofuran. Nach fünfstündigem Rühren werden einige Tropfen Aceton zugegeben, um überschüssiges Natriumborant zu vernichten. Dann wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wird mit dreimal 100 ml Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr destilliert. Es werden 3,4 g (50 %) einer farblosen Flüssigkeit vom $Kp_{0,05} = 60 - 70$ °C erhalten.

NMR-spektroskopische Daten: S. 25 u. 27

IR (Film): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1730 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (breit)
MS: $\text{M}^+ = 182$

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182,1) Ber. C 65,94 H 7,68
 Gef. C 65,84 H 7,74

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester-
tosylat 40

4,0 g (22 mmol) der Verbindung 39 werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst. Dazu gibt man unter Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung in kleinen Portionen 4,3 g (22 mmol) Tosylchlorid. Man läßt noch 12 Std. bei -20°C stehen und gießt anschließend die Mischung auf 150 g Eis und 20 ml konz. Salzsäure. Meist kristallisiert das Tosylat nach längerem Rühren aus und kann abgesaugt werden; der Rückstand wird mit etwas kalter Sodalösung säurefrei gewaschen und in der Trockenpistole bei 40°C getrocknet. Fällt das Tosylat als Öl an, wird es mit Ether extrahiert und der Extrakt mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Tosylat kristallisiert beim Anreiben aus. Es werden 3,4 g (40 %) farbl. Kristalle vom Fp. $80 - 84^\circ\text{C}$ (Methanol/Wasser = 9/1) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 29

IR (KBr): S. 31

MS: $\text{M}^+ = 336$

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (336,2) Ber. C 60,07 H 5,94
 Gef. C 59,96 H 5,90

Wird aus einem Aceton/Wasser-Gemisch (8/2) umkristallisiert, so kann eines der diastereomeren Tosylate 40 ($\delta = 3,55 \text{ ppm}$) durch die zuerst ausfallenden Kristalle angereichert werden (Fp. 84°C).

 Ber. C 60,07 H 5,94
 Gef. C 60,08 H 6,11

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester-
-triflat 41

2,1 g (11,5 mMol) der Verbindung 38 werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst. Dazu tropft man rasch unter Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung 3,25 g (11,5 mMol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Nach einstündigem Rühren wird auf Eis gegossen und mit dreimal 100 ml Ether extrahiert. Die Extrakte werden mehrmals mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei die Badtemperatur die Raumtemperatur nicht überschreiten sollte. Es werden 1,3 g (36 %) einer orangefarbenen Flüssigkeit erhalten, die als Rohprodukt in die Solvolysereaktion eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 28

IR (Film): S. 29

MS: M^+ = 314

Solvolyse des Triflats 41

5,6 g (17,8 mMol) Triflat 41 und (17,8 mMol) Natriumhydrogencarbonat werden in 50 ml absol. Methanol unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Std. wird das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Die Mischung wird mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit jeweils 50 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Es werden 2,9 g eines farblosen Öls vom $\text{Kp.}_{0,05}$ 40 - 65 °C erhalten, das durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt wird.

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-glyoxylsäuremethylester-
-tosylhydrazon 42

6 g (30 mMol) Ketoester 38 werden in 15 ml Methanol gelöst, mit 5,47 g (30 mMol) Tosylhydrazin versetzt und soviel weiteres Methanol zugegeben, bis beim Erwärmen klare Lösung eintritt. Dann läßt man 12 Std. bei 5 °C stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Es werden 9,5 g (82 %) farbl. Kristalle vom Fp. 95 °C (Methanol) erhalten (Lit. ⁵²): 93 %, 95 °C).

¹H-NMR-Daten (60 MHz, CDCl₃, TMS) ⁵²):

-C ₆ H ₅	7,8 - 7,15	(m, 4 H)
(C-5)-H	} 5,88; 5,37	(jeweils dd und 1 H)
(C-6)-H		
-OCH ₃	3,77	(s, 3 H)
(C-2)-x	3,40 - 3,10	(m, 1 H)
(C-4)-H	} 3,00; 2,78	(jeweils m und 1 H)
(C-1)-H		
-CH ₃	2,38	(s, 3 H)
(C-3)-x	2,00 - 1,60	(m, 1 H)
(C-3)-n	} 1,50 - 1,20	(m, 3 H)
(C-7)-H		
-NH	11,40	(s, 1 H; Chelatform)

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-diazoessigsäuremethylester 43

1,24 g (23 mMol) Natriummethanolat werden in 150 ml absol. Diglycol durch Erwärmen auf 60 °C gelöst. In die noch warme Lösung gibt man unter starkem Rühren eine Suspension von 8,0 g (23 mMol) fein gepulvertem Tosylhydrazon 42 in 100 ml warmem Diglycol und steigert die Temperatur innerhalb 5 min. auf 80 °C. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit dem gleichen Volumen kaltem, Natriumbicarbonathaltigem Wasser versetzt. Die entstandene gelbe Lösung des Diazoesters 43 in Wasser/Diglycol extrahiert man dreimal

mit jeweils 150 ml Pentan, vereinigt die Extrakte, wäscht zur Entfernung mitgeschleppten Diglycols noch zweimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum im Rotationsverdampfer abgezogen und destilliert. Im rotierenden Kugelrohr gehen 3,1 g (68 %) eines gelben Öls vom $Kp_{0,1}$ 60 - 75 °C über (Lit. ⁵⁶): $Kp_{0,1}$ 60 - 75 °C; 56 %).

¹H-NMR-Daten (60 MHz, CCl₄, TMS ⁵²):

(C-5)-H	} 6,20 - 5,85	(dd;dd)
(C-6)-H		
-OCH ₃	3,66	(s)
(C-1)-H	} 3,09; 2,90	(jeweils m)
(C-4)-H		
(C-2)-x	3,20 - 2,85	(m)
(C-3)-x	2,40 - 1,97	(m)
(C-7)-H	1,65 - 1,25	(m)
(C-3)-n	1,00 - 0,65	(ddd)

Protische Zersetzung des Diazoesters 43

10 mg p-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml absol. Methanol gelöst. Dazu werden 3,1 g Diazoester 43, gelöst in 10 ml absol. Methanol, getropft und solange gerührt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Dann wird mit 20 ml Natriumbicarbonathaltigem Wasser verdünnt, zweimal mit jeweils 50 ml Ether extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert. Es werden 2,5 g eines farblosen Öls vom $Kp_{0,05}$ 40 - 65 °C erhalten, das durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt wird.

Gemische aus 41 und 43

Die erhaltenen Produkte wurden an 6 m Säulen (20 % Apiezon M bzw. Reoplex 400 auf silanisiertem Kieselgur 0,2 - 0,3 mm) bei 140 ° bzw. 160 °C und mit Helium als Trägergas getrennt. Es wurden isoliert:

- 1) endo-2-Norborn-(5)-en-yl-methoxyessigsäuremethylester 52
Die isolierte Fraktion konnte nicht rein erhalten werden, wies jedoch die für endo-2-Norborn-(5)-en-yl-hydroxyessigsäuremethylester-Derivate charakteristischen ¹H-NMR-Daten auf (S. 39). Im IR-Spektrum (CCl₄) war neben der Carbonylbande bei 1752 cm⁻¹ eine weitere Carbonylabsorption bei 1745 cm⁻¹ sichtbar. Das Massenspektrum zeigte den Molekülpeak M⁺ = 196.
Versuche, 52 über eine unabhängige Vergleichssynthese durch Veretherung des Hydroxyesters 39 darzustellen, gelangen nicht: die Reaktion mit Base (BuLi) zum Alkoholat und dessen Methylierung (CH₃J, (CH₃)₂SO₂) verlief nicht einheitlich.
- 2) (E)-2-Norborn-(5)-en-ylidencarbonsäuremethylester 53
- 3) (Z)-2-Norborn-(5)-en-ylidencarbonsäuremethylester 54
¹H-NMR-Daten von 53 und 54: S. 40 u. Lit. 56)
IR (CCl₄) von 53 und 54 ⁵⁶): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$
- 4) exo-2-Methoxy-endo-2-Norborn-(5)-en-yl-essigsäuremethylester 55
¹H-NMR-Daten: S. 41
IR (CCl₄): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$
MS: M⁺ = 196
- 5) (Z)-3-Methoxy-Nortricyclyl-1-essigsäuremethylester 58
¹H-NMR-Daten: S. 47
¹³C-NMR-Daten: S. 48
IR (CCl₄): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$
- 6) (E)-3-Methoxy-Nortricyclyl-1-essigsäuremethylester 59
¹H-NMR-Daten: S. 47
¹³C-NMR-Daten: S. 48

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$ (ebenso wie 58)

- 7) 4-exo-Methoxy-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-6-exo-carbon-säuremethylester 63

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 57

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten: S. 58 u. 59

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1642 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

- 8) 4-exo-Methoxy-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-7-exo-carbon-säuremethylester 64

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 57

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten: S. 58 u. 59

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

- 9) exo-4-Methoxy-Bicyclo[3.2.1]oct-(2)-en-6-endo-carbon-säuremethylester 67

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 57

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

- 10) (E)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl-trans-croton-säuremethylester 70

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 66

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

- 11) (Z)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl-trans-croton-säuremethylester 72

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 66

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

- 12) (E)-3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-4-yl-trans-croton-säuremethylester 71

$^1\text{H-NMR}$ -Daten: S. 67

IR (CCl_4): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$

MS: $\text{M}^+ = 196$

endo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylcarbinol 76

Zu einer Lösung von 15,8 g (0,1 Mol) Säurechlorid 36 in 150 ml absol. Ether tropft man unter Rühren 70 ml einer dreimolaren Lösung von Methylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran (Präparat der Firma MERCK). Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50-proz. Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und destilliert. Es werden 12,5 g (79 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.₁₅ 71 °C erhalten.

NMR-Daten: S. 76

IR (Film): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (breit), $\tilde{\nu}(=\text{CH}) = 3050 \text{ cm}^{-1}$

MS: $M^+ = 152$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152,1) Ber.: C 78,96 H 10,51

 Gef.: C 78,75 H 10,53

Statt 0,1 Mol Säurechlorid 36 können auch 0,05 Mol (7,6 g) Ester 27 eingesetzt werden. Ausbeute: 6 g (76 %)

endo/exo-2-Norborn-(5)-en-yl-dimethylcarbinol 76/77

7,6 g eines Gemisches der Ester 27 und 28 werden analog zur reinen endo-Form 27 mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Ausbeute: 6 g (76 %) vom Kp.₁₅ 65 - 70 °C

NMR-Daten: S. 76

Umsetzung des Carbinols 76 mit Säure in Methanol

5 g Carbinol 76 und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml absol. Methanol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt (ca. 75 °C). Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit Natrium-

hydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und destilliert. Es werden 3,5 g eines farblosen Öls vom Kp.₁₅ 58 - 79 °C erhalten, das durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt wird.

Gemisch aus 76

Zur Trennung wurde eine 6 m Säule (20 % Reoplex 400 auf silanisiertem Kieselgur 0,2 - 0,3 mm) bei 130 °C und Helium als Trägergas verwendet. Es wurden isoliert:

1) 7,7-Dimethyl-6-oxa-tricyclo[3.2.1.1^{3,8}]nonan 84

NMR-Daten: S. 82 u. 84

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}(\text{C-O-C}) = 1140 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CH}_3) = 1360, 1370 \text{ cm}^{-1}$
(geminal gebundene CH₃-Gruppen), $\tilde{\nu}(\text{O-C}) = 2855 \text{ cm}^{-1}$

MS: M⁺ = 152

2) 1-[3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl]-3-methyl-but-(2)-en 79/81

¹H-NMR-Daten: S. 80

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}(\text{C-O-C}) = 1135 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CH}_3) = 1360, 1370 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}(\text{O-C}) = 2880 \text{ cm}^{-1}$

MS: M⁺ = 166

3) Gemisch aus 1-[3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-5-yl]-3-methyl-but-(2)-en 79/81 und 1-[3-Methoxy-cyclopent-(1)-en-4-yl]-3-methyl-but-(2)-en 80 (82)

¹H-NMR-Daten: S. 81

MS: M⁺ = 166

Die experimentellen Arbeiten wurden von Juli 1976 bis März 1978 am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer danke ich für die Überlassung einer Hilfskraftstelle.

Herrn Dr. J. Chandrasekhar danke ich für seine Unterstützung bei den MINDO-Rechnungen.

Herr Dr. G. Joachim hat freundlicherweise einen für präparative Zwecke geeigneten Gaschromatographen zur Verfügung gestellt.

Meiner Schwester danke ich herzlichst für die Reinschrift des Manuskripts.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) z.E. G. A. Olah u. J. A. Olah in "Carbonium Ions",
Ed. G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer, Interscience
Publishers, John Wiley & Sons, New York 1970, Vol. II, S. 715.
- 2) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell
University Press, Ithaca Press, N. Y., 1948, S. 199.
- 3) R. J. Zalewski u. G. E. Dunn, Canad. J. Chem. 47,
2263 (1969).
- 4) S. P. Singh u. J. Kagan,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 6198 (1969).
- 5) J. N. Marx u. E. J. Bombach,
Tetrahedron Letters 1977, 2391.
- 6) M. Charpentier-Morize, Bull. Soc. Chim. France 1974, 343.
- 7) J. P. Bégue, M. Charpentier-Morize, C. Pardo u.
J. Sansoulet, Tetrahedron 34, 293 (1978).
- 8) D. J. Pasto u. K. Garves, J. Org. Chem. 32, 778 (1967).
- 9) L. Friedman in "Carbonium Ions", Ed. by G. A. Olah u.
P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Inc., New York
1970, Vol. II, S. 691.
- 10) G. P. Nilles u. R. D. Schuetz, Tetrahedron Letters
1969, 4313.
- 11) M. Charpentier-Morize, J. M. Lefour u. N. T. Anh,
Tetrahedron Letters 1974, 1729.
- 12) L. Radom, D. Poppinger u. R. C. Haddon in "Carbonium
Ions", Ed. G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer, Interscience
Publishers, John Wiley & Sons, New York 1976, Vol. V,
S. 2303 u. dort Lit. 161).
- 13) R. N. Mc Donald u. T. E. Tabor, J. Amer. Chem. Soc. 89,
6573 (1967).

- 14) loc. cit. 12), S. 2413 u. dort Lit. 323, 324).
- 15) D. Bethell u. V. Gould, Carbonium Ions, Academic Press, London u. New York 1967, S. 162.
- 16) R. R. Sauers, R. A. Parent u. H. M. How, Tetrahedron 1965, 2907.
- 17) S. W. Winstein u. P. Carter, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4485 (1961).
- 18) J. A. Berson, Angew. Chem. 80, 765 (1968).
- 19) E. H. White in "The Chemistry of the Amino Group", S. Patai, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1968, Kap. 8.
- 20) loc. cit. 12), S. 2311.
- 21) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1285, 1294 (1975).
- 22) loc. cit. 21).
- 23) J. A. Pople u. M. S. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).
- 24) W. A. Lathan, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle u. J. A. Pople, Progr. Phys. Org. Chem. 11, 175 (1974).
- 25) W. Kraus, Chem. Ber. 97, 2719, 2726 (1964).
- 26) W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4796 (1970).
- 27) z. B. J. D. Roberts, E. T. Trumbull jr., W. Bennett u. R. Armstrong, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3116 (1950).
- 28) H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktionen, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1972, S. 170.
- 29) E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova u. A. Platé, Org. Mag. Res. 2, 581 (1970).
- 30) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).
- 31) R. R. Fraser, Can. J. Chem. 40, 78 (1962).

- 32) R. G. Foster u. M. C. McIvor, Chem. Comm. 1967, 280.
- 33) J. C. Davis u. T. v. Auken, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3900 (1965).
- 34) K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji u. H. Tanida, Can. J. Chem. 42, 928 (1964).
- 35) A. B. Marchand u. J. E. Rose, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3724 (1968).
- 36) J. Sauer u. J. Kredel, Tetrahedron Letters 1966, 731.
- 37) P. V. Alston u. R. M. Ottenbrite, J. Org. Chem. 40, 1111 (1975).
- 38) B. C. C. Cantello u. J. M. Mellor, Tetrahedron Letters 1968, 5179.
- 39) K. Alder, K. Heimbach u. R. Reubke, Chem. Ber. 91, 1516 (1958).
- 40) P. Wilder jr. u. D. B. Knight, J. Org. Chem. 30, 3078 (1965).
- 41) R. J. Quellette u. G. E. Booth, J. Org. Chem. 30, 423 (1965).
- 42) J. G. Dinwiddie jr. u. S. P. McManus, J. Org. Chem. 30, 766 (1965).
- 43) D. I. Davies u. M. D. Dowle, J. Chem. Soc. 1978, 227.
- 44) K. Tori, R. Muneyuki u. H. Tanida, Can. J. Chem. 41, 3142 (1963).
- 45) E. Zbiral u. E. Werner, Monatsh. Chem. 97, 1797 (1966).
- 46) H. J. Bestmann in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", Herausgegeben von W. Foerst, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1967, Bd.5, S.1.
- 47) G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).
- 48) A. Bender, Diplomarbeit, Erlangen 1976.
- 49) T. Gramstadt u. R. H. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1956, 173.

- C. D. Beard, K. Baum u. V. Grakauskas, J. Org. Chem. 38, 3673 (1973).
- 50) L. F. Fieser u. M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1967, S. 1181.
- 51) W. R. Bamford u. T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735.
- 52) K. Geibel, Habilitationsschrift, Erlangen 1970.
- 53) Synthese: K. Alder, S. Hartung u. O. Netz, Chem. Ber. 90, 1 (1957).
¹H-NMR: S. Bank, C. A. Rowe, A. Schriesheim u. L. A. Naslund, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6897 (1967).
- 54) W. Kirmse u. Th. Olbricht, Chem. Ber. 108, 2606 (1975).
- 55) Kwang-Ting Liu, Tetrahedron Letters 1972, 5039.
- 56) B. Seel, Dissertation, Erlangen 1972.
- 57) J. C. Muller, J. P. Fleury u. U. Scheidegger, Org. Mag. Res. 2, 71 (1970).
- 58) S. Winstein, H. M. Walborsky u. K. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5795 (1950).
- 59) B. Franzus, S. Wu, W. C. Baird jr. u. M. L. Scheinbaum, J. Org. Chem. 37, 2759 (1972).
- 60) E. R. Lippincott, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2001 (1951).
- 61) J. Paasivirta, Suomen Kemistilehti 42, 37 (1969).
- 62) E. Lippmaa, T. Pehk u. J. Paasivirta, Org. Mag. Res. 5, 277 (1973).
- 63) loc. cit. 12), S. 2403 u. Lit. 231).
- 64) C. W. Jefford u. K. C. Ramey, Tetrahedron 24, 2927 (1968).
- 65) J. B. Stothers, ¹³C-NMR-Spektroskopie, New York, Academic Press, 1972, S. 78.
- 66) H. Z. Sable, W. M. Ritchey u. J. E. Nordlander, Carbohydrate Res. 1, 10 (1965).
- 67) M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963).

- 68) S. Castellano u. J. S. Waugh, J. Chem. Phys. 34, 295 (1961).
- 69) S. Winstein u. G. C. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. 80, 169 (1958).
- 70) T. M. Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5386 (1969).
- 71) R. Huisgen u. R. Reimlinger, A. 599, 161 (1956).
- 72) M. Szwarc, Makromol. Chem. 89, 44 (1965).
- 73) B. Glese, Angew. Chem. 89, 162 (1977).
- 74) J. T. Keating u. P. S. Skell in "Carbonium Ions", Ed. by G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, Inc., New York 1970, Vol. II, S. 599 und dort zit. Lit.
- 75) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams jr. u. K. R. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).
- 76) E. M. Engler, J. D. Andose u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).
- 77) J. F. Liebman u. A. Greenberg, Chem. Rev. 1976, 311.
- 78) H. S. Mosher, Tetrahedron 30, 1733 (1974).
- 79) C. J. Collins, Acc. Chem. Res. 4, 315 (1971).
- 80) E. L. Allred u. T. J. Maricich, Tetrahedron Letters 1963, 949.
- 81) H. A. Bruson u. T. W. Riemer, Chem. Abs. 42, 5471 (1948). H. B. Henbest u. B. Nichols, J. Chem. Soc. 1959, 227.
- 82) K. C. Ramey, R. M. Moriarty, H. Gopal u. T. Adams, Org. Mag. Res. 1, 101 (1969).
- 83) J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff u. D. Willner, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3986 (1961).
- 84) J. G. Henkel u. L. A. Spurlock, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8339 (1973).
- 85) J. A. Berson u. D. A. Ben Efraim, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4083 (1959).

Lebenslauf

Albert Bender, geb. am 4. 5. 1950 in Zeulenreuth/Bayreuth.
1956 - 1960 Volksschule in Nürnberg, 1960 - 1969 Gymnasium
in Nürnberg, 1969 Reifezeugnis.

Ab WS 1969/70 Studium der Chemie an der Universität
Erlangen-Nürnberg. SS 1972 Diplomchemiker-Vorprüfung,
SS 1975 mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung.
Danach Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Geibel. Am 2. Juni 1976
Erhalt der Diplomchemiker-Urkunde. Anschließend Doktorarbeit.

COPY-PRINT R. LEHMPFUHL
Marquardsenstr. 21 8520 Erlangen